Postverlagsort Dresden

BAND 97 DEZEMBER 1941 HEFT 3

NOV - 6 1941

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde-Ost.

v. Ardenne, M. (Berlin), Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop (mit 12 Abb.) 257

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A. G. in Berlin-Siemensstadt.

Passer, M. (Berlin), Betrachtungen zur kathodischen Abscheidung von Metallpulver (mit 9 Abb.) 272

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F. (Prag), Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik. III. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. 1. Teil (mit 1 Abb.) 281

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Direktor: Prof. Dr. D. Balarew).

Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V. (mit 2 Abb.) 300

Aus dem Instiut für technische Chemie der kgl. Polytechnik in Mailand (Italien).

Rossi, C. (Mailand, Italien), Viskosität und Struktur in Kolloiden von hydrophilem Charakter. II. Mitteilung (mit 5 Abb.) 304

Aus dem Laboratorium der N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam.

Eilers, H. (Amsterdam, Holland), Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration (mit 5 Abb.) 313

v. Ardenne, M. (Berlin), und **H. H. Weber** (Königsberg), Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin" (mit 5 Abb.) 322

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), Die Sorptionskurve isotroper Zellulose. (Zugleich: Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.) (mit 2 Abb.) 326

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H., und **P. Platzek** (Breda-Ginneken, Holland), Über die hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele (mit 5 Abb.) 329

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe.

Schachowskoy, Th., und **H. G. Fröhlich** (Karlsruhe), Zur Kenntnis der Zirkongerbung (mit 6 Abb.) 336

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

I. Grenzschichtforschung 339
II. Film- und Fadenforschung 340
III. Kolloidforschung 340
IV. Methoden, Apparate und Analyse 340
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 341
VI. Biochemie und Medizin 341
VII. Technische Kolloidforschung 346

Bücherbesprechungen:

Nylén, P., und N. Wigren, Einführung in die Stöchiometrie 352
Kortüm, G., Elektrolytlösungen. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen, Bd. V) 353
Fuhrmann, F., Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen 354
Wittka, F., Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. (Heft 2 „Moderne fettchemische Technologie") 354
Jung, A., Die Funktionen der Vitamine des B-Komplexes im Organismus. (Beih. Z. Vitaminforschg 1) . . . 354
Krczil, F., Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Band II: Mehrstoffpolymerisation 355
Scharrer, K., Biochemie der Spurenelemente . . . 355
Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Vorträge gehalten anläßlich der Eröffnung des Laboratoriums für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G. Berlin 355
Hecht, F., und J. Donau. Anorganische Mikrogewichtsanalyse. (Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeb. von F. Hecht) 355
Hallmann, L., Klinische Chemie und Mikroskopie. Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das medizinisch-chemische Laboratorium. 2. vermehrte und verbesserte Auflage 356
Richter, Botanik I. Botanische Wanderungen. (Die Lehrapotheke, Bd. 5) 356
Petersen, H., Die Probleme der Zellenlehre und die ihrer Geschichte 356
Brandrup, W., Galenische Pharmazie. Zweite verbesserte und erg. Aufl. (Die Lehrapotheke, Bd. 4) 356

Notizen 356
Autoren-Register 357
Sach-Register 367

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

v. Antropoff, A., Untersuchungen über die Adsorption von Gasen durch feste Oberflächen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. I., II.
Rădulescu, D., Beiträge zur Kenntnis der Struktur der Flüssigkeiten in der Kapillarschicht.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. VI.
Hermans, P. H., Die Doppelbrechung durch Dehnen orientierter isotroper Zellulosefäden.
Hermans, P. H., Änderung der Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion isotroper Zellulosefäden durch Variation ihrer Herstellungsbedingungen.
Wergin, W., Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern?
Ulmann, M., Struktur und Reaktionsfähigkeit bei Zellulose.
Kießig, H., Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen.
Brčić, B., Die Gewinnung von Bleichromaten aus Bleioxyd.
Wannow, H. A., und H. Schwarz, Über den Einfluß der Spinnbedingungen auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern aus Zellulose.
Krczil, F., Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas.
Jirgensons, Br., Fällungstitration von Ovalbumin und dessen Abbauprodukten.
Krebs, G., Der Spinnvorgang auf der technischen Spinnmaschine I.
Lieser, Th., Wasserlösliche Zellulose.
Höppler, F., Zur Geschichte der Viskosimetrie.
Jung, K. Ph., Über den Einfluß der morphologischen Struktur und des molekularen Aufbaues der Zellulose auf den Viskoseprozeß.
Lamm, O., Die Diffusion einiger Seifen in salzhaltigem Medium.
Wunderly, Ch., Über den Einfluß hydrotroper Substanzen auf die Kolloideigenschaften des Serums.
Skaupy, F., Dispersoidchemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen.
Veith, H., Wasseraufnahme von Gummi im Zusammenhang mit einigen allgemeinen Fragen der Quellung.
Hüttig, G. F., Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik. (III. zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.) 2. und 3. Teil.
Erbring, H., Der kolloidchemische Zustand spinnbarer Lösungen.
Hubert, E., K. Weisbrod und A. Matthes, Die Gel-Struktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose.
Heß, K., E. Steurer und H. Fromm, Über den Einfluß von Mahlvorgängen auf die Eigenschaften von Hochpolymeren (Zellulose und Polystyrol) und über das Wesen ihrer Wirkung.
Scheele, W., Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser. Carothers Arbeiten über Kondensationspolymerisation und Ringschluß.
Matthes, Die begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues bei der Zellulose.
Löbering, J., Wissenschaft und Technik in der Zellwoll-Forschung.
Haller, R., Die Strukturen nativer substituierter Zellulosen.
Philippoff, W., Über die zweckmäßigste Art der Darstellung der Viskosität, insbesondere derjenigen der Kolloide.
Galvez Laguarta, Über eine Kompensations-Methode zur Bestimmung mizellarer Größen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hrubišek, J., Filtrationsgeometrie der Kugelsysteme.
Karbe, K., und G. Jander, Die Metaphosphate.
Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. V.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

97. Band Dezember 1941 Heft 3

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde-Ost.

Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop.

Von Manfred von Ardenne (Berlin). (Eingegangen am 26. Oktober 1941)

Inhalt: Elektronen-Übermikroskop und Objekterhitzung. — Objekterhitzungseinrichtung für Standard-Objektträger. — Objekterhitzungseinrichtung mit Spezial-Objektträger. — Praktische Ergebnisse. — Die wichtigsten Anwendungsgebiete. — Zusammenfassung.

Für die Untersuchung von Temperatureinflüssen bei den verschiedensten Substanzen sind schon seit langem Lichtmikroskope mit heizbaren Objekttischen und sogar spezielle Erhitzungsmikroskope bekannt. Mit diesen Einrichtungen konnten Objekte bei einem Auflösungsvermögen von 1 bis 2 μ in einem Temperaturbereich bis zu 1800° C beobachtet werden. Gerade das Arbeiten mit höherem Auflösungsvermögen war beim Erhitzungsmikroskop nicht möglich, weil die Wärmeempfindlichkeit der Objektive zu einem größeren Abstand zwischen Frontlinse und hocherhitztem Objekt [z. B. 45 mm[1])] zwang. Dieser Mindestabstand begrenzte die Objektivapertur [z. B. auf etwa 0,12[1])]; einem Auflösungsvermögen von 2 μ etwa zugeordnet]. Die förderliche Vergrößerung betrug bei den Erhitzungs-Lichtmikroskopen etwa 50—200. Eine völlig andere, außerordentlich viel günstigere Sachlage ist, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, beim Elektronenmikroskop gegeben.

Elektronen-Übermikroskop und Objekterhitzung.

An die Stelle des wärmeempfindlichen Glasobjektives tritt insbesondere beim magnetischen Elektronenmikroskop ein Objektiv, das weitgehend temperaturunempfindlich ist, die anfallenden Wärmemengen durch gute Wärmeleitung abführt und die Nähe hocherhitzter (gasender) Substanzen verträgt. Das beim Elektronenmikroskop bestehende Vakuum beschränkt die Wärmezufuhr zum Objektiv auf die Wärmeabgabe durch Strahlung und verhindert zugleich die Oxydation des erhitzten Objektes. Die Kleinheit der aufzuheizenden Präparate erlaubt die Entwicklung ebenfalls sehr kleiner Erhitzungssysteme geringer Temperaturträgheit, die mit wenig Heizleistung auskommen und nur geringe Wärmemengen abstrahlen. So zeigt die Prüfung der Sachlage, daß beim Erhitzungs-Elektronenmikroskop die gleichen Abstände zwischen Objekt und Objektiv angewendet werden können wie beim normalen Elektronenmikroskop. Von einem Erhitzungs-Elektronenmikroskop konnte daher grundsätzlich das volle Auflösungsvermögen des normalen Elektronenmikroskopes (z. Zt. 2,2 mμ) erwartet werden. Es bestand also hier die Möglichkeit, durch Schaffung eines Erhitzungs-Elektronenmikroskopes das Auflösungsvermögen bei der Beobachtung geheizter Objekte fast im Verhältnis 1000:1 zu verbessern. Die vorstehenden Überlegungen führten den Verfasser zu den Entwicklungsarbeiten, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die bequeme Auswechselbarkeit des ganzen Objektivsystems, die eines der Hauptmerkmale der Universal-Elektronenmikroskope des Verfassers[2, 3]) ist, bedeutet für die Ausbildung von Objekterhitzungseinrichtungen und ihren Einbau in das Instrument eine wesentliche Erleichterung. Auch das Vorhandensein der Reihenbildkamera ließ gerade diese Mikroskopkonstruktion als besonders geeignet für Versuche mit Objekterhitzung erscheinen. Gibt doch z. Zt. allein diese Kamera die Möglichkeit, das Objektaussehen bei mehreren (z. B. vier oder acht) Temperaturstufen unmittelbar nacheinander und ohne Vakuumstörung durch Einschleusung neuer Platten im Bilde festzuhalten.

Eine gewisse Objekterhitzung erfolgt beim Elektronenmikroskop bekanntlich durch den abbildenden Elektronenstrahl selbst. Diese meist unerwünschte Aufheizung[4]) ist weitgehend von

[1]) Vgl. z. B. K. Endell, Über ein neues Erhitzungsmikroskop für hohe Temperaturen mit synchroner Nikoldrehung. Z. Kristallogr. **56**, 191 (1921).

[2]) M. von Ardenne, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildbetrieb. Z. Physik **115**, 339 (1940).

[3]) M. von Ardenne, Über ein 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung. Z. Physik **117**, 657 (1941).

[4]) Vgl. z. B. H. Mahl, Elektronenstrahlschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern. Kolloid-Z. **96**, 7 (1941).

der eingestellten Kondensorapertur und von der wirklichen Elektronenabsorption in den Objektpartikeln, d. h. von Elektronengeschwindigkeit und Massendicke der durchstrahlten Objektschicht abhängig. Sie ist wegen des entscheidenden Einflusses der Massenverteilung im Objekt wenig definiert und daher zur Ausnutzung beim Erhitzungs-Übermikroskop nicht geeignet. Bei den kleinen Kondensoraperturen der Elektronenmikroskope von höchstem Auflösungsvermögen und bei Arbeiten mit den in bezug auf Objektbelastung sehr vorteilhaften Schuhmann-Schichten[5]) bleibt die Objekterhitzung auch bei Partikeln größerer Massendicke so klein, daß Objekttemperaturen der Größenordnung 1000° C, die früher beim Elektronenmikroskop in ungünstigen Fällen beobachtet[6]) worden sind, nicht mehr vorkommen. Durch Übergang auf Strahlspannungen bis zu 220 kV und durch Ausbildung einer Objektabschattungsvorrichtung ist es dem Verfasser[7]) gelungen, die Objektaufheizung durch die abbildende Strahlung beim Elektronenmikroskop so weit zu senken, daß Substanzen im festen Aggregatzustand abgebildet werden können, deren Schmelzpunkt nur etwa 30° C über Raumtemperatur liegt. Gerade die beim Universal-Elektronenmikroskop gegebenen und möglichen Betriebsverhältnisse bewirken, daß die Objektaufheizung durch die abbildende Strahlung besonders niedrig bleibt. Dieser Umstand verdient hervorgehoben zu werden, weil er große Bedeutung für die erzielbaren Genauigkeiten bei der anzustrebenden Messung der Objekttemperaturen bzw. Eichung der Erhitzungsvorrichtungen hat.

Für die Wahl der günstigsten Strahlspannung beim Erhitzungs-Übermikroskop spielt neben der Zusammensetzung des Objektes auch die Art der Objektpräparierung eine Rolle. Die letztere hängt von der gewünschten Maximaltemperatur und von den chemischen Eigenschaften des Objektes ab. Für das Temperaturgebiet über etwa 1000° C wird man in der Regel darauf angewiesen sein, die zu untersuchende Substanz freitragend am Rande der Objektträgerbohrung anzubringen. Bei dieser Präparationsart besteht in der Wahl der Strahlspannung keine zusätzliche Einschränkung. Für den Temperaturbereich unter 1000° C hat neben der schon erwähnten Aufpräparierung am Rande der Objektträgerbohrung das übliche Verfahren der Substanzaufbringung auf eine Trägerfolie besondere Bedeutung. Für die meisten Objektarten leisten Objektträgerfolien aus Aluminiumoxyd nach Hass und Kehler[8]) bis zu Temperaturen von über 900° C gute Dienste, ohne daß durch den Beginn chemischer Reaktionen zwischen Objektsubstanz und Folie ein Zerreißen der letzteren eintritt. Im Interesse der Folienstabilität, insbesondere im Gebiet höherer Temperaturen, ist es zu empfehlen, diese Folien, deren Herstellung kürzlich ausführlich[9]) beschrieben wurde, in einer Dicke von etwa 50 bis 150 mμ zu benutzen. Diese relativ große Foliendicke zwingt zum Mikroskopbetrieb mit Strahlspannungen von über 100 bzw. 150 kV, damit die Trägerfolien gut durchsichtig erscheinen. Die Anwendung so hoher Strahlspannungen hat den weiteren Vorteil, daß größere Objektivbrennweiten und daher größere Abstände zwischen Objektiv und Objekt bestehen, die die konstruktive Durchführung der hier gestellten Aufgabe erleichtern. Trotz der Überlegenheit hoher Strahlspannungen für die Erhitzungs-Übermikroskopie sind die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Einrichtungen so konstruiert, daß sie in beide Universal-Elektronenmikroskope eingesetzt werden können.

Objekterhitzungseinrichtung für Standard-Objektträger.

Der Wunsch nach Objektbeobachtung bei höheren Temperaturen taucht hin und wieder erst auf, wenn die Präparation bereits erfolgt und das Objekt ohne Erhitzung untersucht worden ist. Aus diesem Grunde sowie aus naheliegenden organisatorischen Gründen erscheint es zweckmäßig, die Heizvorrichtung so zu gestalten, daß die Standard-Objektträger verwendet werden können. Die Konstruktion des Objektiveinsatzes mit Heizvorrichtung für Standard-Objektträger zeigt Fig. 1. Eine Photographie des, wie erwähnt, in beiden Universal-Elektronenmikroskopen verwendbaren Objektiveinsatzes mit der herausgenommenen Heizpatrone bringt die Aufnahme Fig. 2. Der normale Objektträger wird mit Hilfe eines kleinen Überfangringes an einem fest mit der Patrone verbundenen Bauteil aus Nickel, an dem gleichzeitig ein Eisen-Konstantan-Ther-

[5]) M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie (Berlin 1940), 122.

[6]) B. von Borries und E. Ruska, Eigenschaften der übermikroskopischen Abbildung. Naturwiss. **27**, 281 (1939).

[7]) M. von Ardenne, Z. Physik **117**, loc. cit.

[8]) G. Hass und H. Kehler, Über eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenzaufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen. Kolloid-Z. **95**, 26 (1941).

[9]) M. von Ardenne und H. Friedrich-Freksa, Die Auskeimung der Sporen von Bazillus vulgatus nach vorheriger Abbildung im 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop. Naturwiss. **29**, 523 (1941).

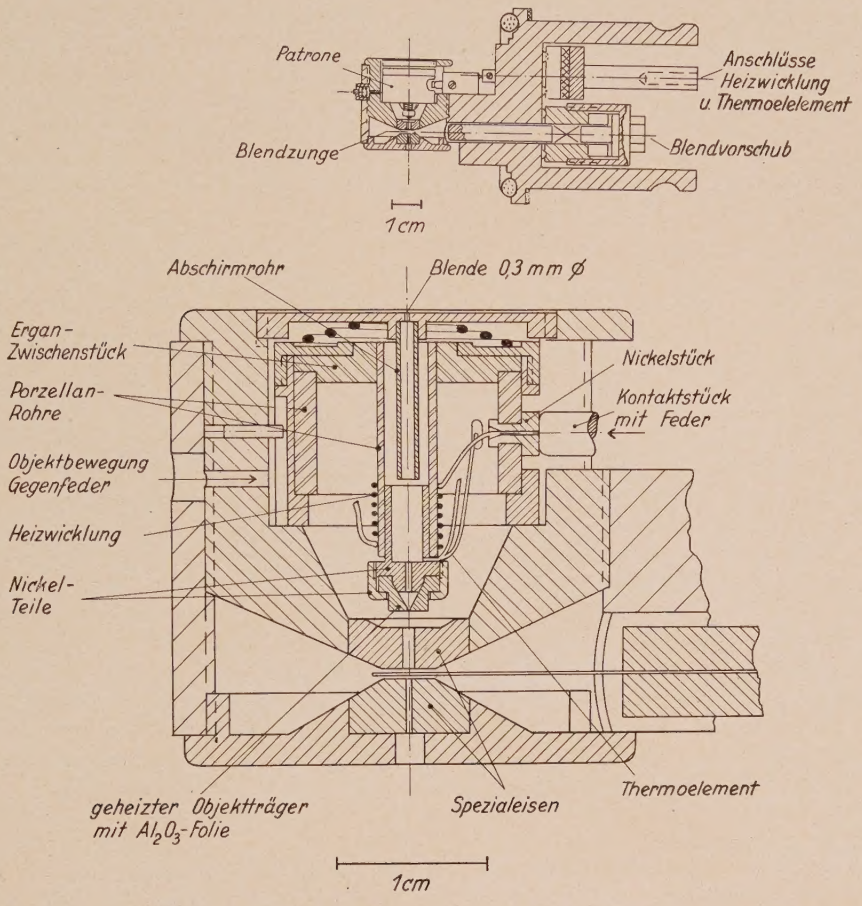


Fig. 1. Konstruktionsschema des Objektiveinsatzes mit heizbarem Standard-Objektträger.

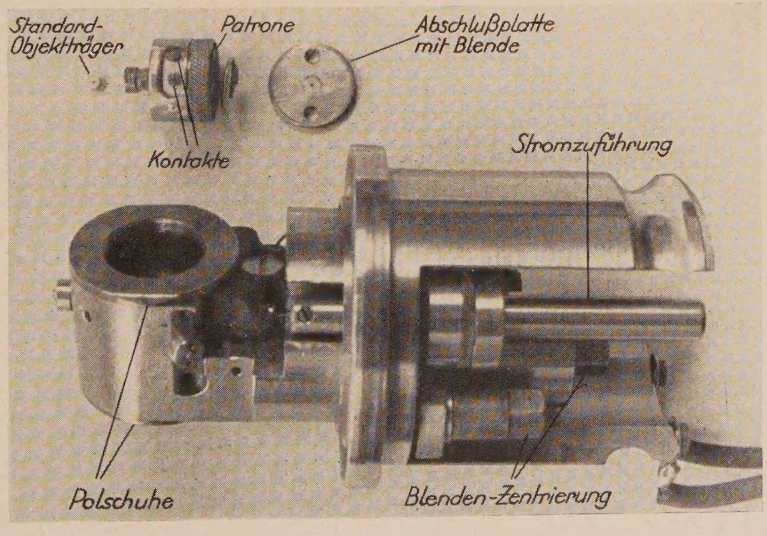


Fig. 2.
Ansicht des Objektiveinsatzes und Blick auf die herausgenommene Patrone für Standard-Objektträger.

moelement befestigt ist, angeschraubt. Die Heizung von Nickelbauteil und Objektträger wird durch die gezeichnete Wolframdrahtwicklung bewirkt. Das zur Isolation vorgesehene dünnwandige Porzellanrohr trägt alle aufgeheizten Bauelemente der Patrone. Wichtig ist das im Inneren des Porzellanrohres angebrachte weitere Metallrohr. Dieses dient zur Abschirmung von ursprünglich beobachteten sehr störenden Wandaufladungen an der inneren Seite des Porzellanrohres durch vagabundierende Ladungsträger. Zur Objektbewegung wird die ganze Patrone durch den üblichen Mechanismus der Universal-Elektronenmikroskope bewegt. Bei dieser Bauweise des Heizsystems tritt ebenso wie bei der im folgenden Abschnitt besprochenen weiteren Konstruktion durch die Wärmeausdehnung in erster Linie nur eine Wanderung der Objektlage in Richtung der optischen Achse ein. Gegen Lageänderungen in dieser Richtung ist das Elektronenmikroskop infolge seiner sehr hohen Tiefenschärfe bekanntlich äußerst unempfindlich. Die durch kleine Unsymmetrien bewirkten seitlichen Objektverlagerungen betrugen stets nur wenige μ und konnten (falls überhaupt erforderlich) leicht durch die Objektbewegung korrigiert werden. Etwa eine Größenordnung kleiner blieb der Einfluß des Magnetfeldes der Zuführungen zum Heizsystem bzw. des Heizsystems selbst bei beiden hier besprochenen Einrichtungen. Mit Rücksicht auf diesen Einfluß wird der Heizstrom aus einer Akkumulatorenbatterie entnommen. — Da der Übergangswiderstand zwischen Patrone und Objektiv sowohl im Heizkreis als auch im Thermoelementkreis liegt, muß der Heizstrom während der Temperaturmessung kurzzeitig unterbrochen werden. Die Temperaturträgheit des Heizsystems, das in seinem Aufbau und in seiner Wärmeträgheit einer älteren indirekt geheizten Verstärkerröhrenkathode entspricht, reicht gerade aus, um mit einem normalen Millivoltmeter die Temperatur auf etwa $\pm$ 5 Proz. genau zu bestimmen. Den speziellen Abkühlungs- und Wärmeleitungsverhältnissen zwischen Meßstelle und Vorderseite des Objektträgers wird dadurch Rechnung getragen, daß die Eichung des Thermoelementes nicht für sich erfolgt, sondern aus der elektronenmikroskopischen Beobachtung des Schmelzvorganges von geeigneten ausgesuchten Metallen bekannter Schmelzpunktlagen. Befinden sich die Partikel auf einer Objektträgerfolie, so werden durch die vorstehende Temperatureichung zugleich die schwer übersehbaren Wärmeabstrahlungs- und Wärmeableitungsverhältnisse des Folienpräparates mit erfaßt. Eine auf diese Weise mit Hilfe des Thermoelementes und verschiedener Folienpräparate gewonnene Kurve über den Zusammenhang zwischen Objekttemperatur und Heizstromstärke für das System gemäß Fig. 1 bringt Fig. 3.

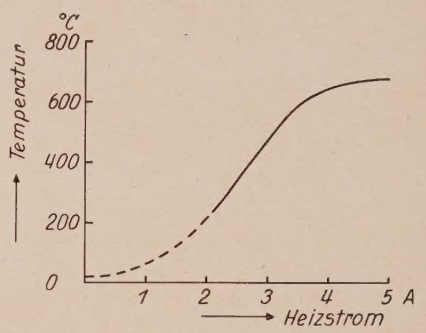


Fig. 3. Temperaturkurve der Erhitzungseinrichtung für Standard-Objektträger. (Gemessen mit eingebautem Thermoelement und aus dem Schmelzen bekannter Metalle.)

Die Heizleistung erreicht im Maximum einen Wert von 30 Watt. Die Wärmeableitung über Porzellanrohr und Stromzuführung hat zur Folge, daß die Temperaturkurve oberhalb etwa 600° C umbiegt. Die Grenztemperatur bei den gegebenen Ableitungsverhältnissen liegt bei ungefähr 680° C.

Für sehr viele Aufgaben ist es wünschenswert, die Objekte nicht nur bei bestimmten, im voraus festgelegten Temperaturen zu photographieren, sondern den gleichen Objektausschnitt während des ganzen Temperaturanstieges auf dem Leuchtschirm zu beobachten. Hierdurch gelingt es, auffallende Objektveränderungen, die vielfach in einem schmalen Temperaturbereich vor sich gehen, durch sofortige Aufnahme von mehreren Elektronenbildern festzuhalten, unter gleichzeitiger Notierung des Temperaturwertes. Die fortlaufende Objektbeobachtung während des Mikroskopbetriebes gelingt mit dem zunächst besprochenen Heizsystem nur bis zu Temperaturen von etwa 300° C. Bei höheren Temperaturen wird trotz der Anwendung von vakuumgeschmolzenen Metallen im Heizsystem und trotz des Bestehens großer Pumpquerschnitte beim Mikroskop die Verschlechterung des Gasdrucks durch Nachgasung so erheblich, daß Spannungsdurchschläge im Strahlerzeugungssystem einsetzen. Die letzteren zwingen zu einer zeitweiligen Unterbrechung der Strahlerzeugung, bis die bei der Aufheizung pro Zeiteinheit freiwerdenden Gasmengen wieder genügend abgenommen haben. Die Stärke der unerwünschten Gasung des Heizsystems hängt im wesentlichen von seiner Größe, die wiederum von den Abmessungen des

Objektträgers festgelegt wird, ab. Durch Anwendung eines Spezial-Objektträgers ist, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, das Heizsystem vereinfacht und so verkleinert worden, daß die nunmehr bis zu den höchsten Temperaturen sehr geringe Gasabgabe nicht mehr zu einer Unterbrechung des Mikroskopbetriebes zwingt.

(Objekterhitzungseinrichtung mit Spezial-(Objektträger.

Die Bauweise der Patrone mit hochheizbarem Spezial-Objektträger geht aus der Zeichnung Fig. 4 hervor. Als Objektträger dient ein fest angeschweißtes Platinband von 0,45 mm Breite und 0,1 bzw. 0,05 mm Stärke, das an der Durchtrittsstelle der Patronenachse eine Bohrung von etwa 0,1 mm besitzt. Die zu untersuchenden Partikel werden entweder auf eine Aluminiumoxydfolie, die über die Bohrung gelegt wird, gebracht oder am Rande der Bohrung freitragend angeordnet. Die Abschlußplatte an der dem Kondensor zugekehrten Patronenseite besitzt in der Mitte eine Bohrung von nur 0,3 mm Durchmesser, die verhindert, daß seitlich neben dem Objektträgerband Elektronen vorbeifliegen können und störende Wandladungen im Innern der Polschuhbohrung verursachen. Die Kleinheit der Durchtrittsöffnung im Objektträger und die begrenzte Amplitude bei der Objektbewegung zwingen zu einer ausgezeichneten Zentrierung der Objektträgerbohrung. Diese wird mit Hilfe der in Fig. 4 mit dargestellten Hilfshülse erreicht. Im einzelnen geht die Zentrierung folgendermaßen vor sich: Nach Durchführung der Bohrung in der Mitte eines Platinbandstückes von etwa 13 mm Länge wird das Platinband sauber U-förmig oder V-förmig gebogen und der Bohrer, mit dem die Objektträgerbohrung angefertigt wurde, in die unten bei der Hilfshülse vorgesehene Führung eingesetzt. Die Bohrerspitze ragt dann in das Innere der Hilfshülse hinein. Anschließend wird unter dem Präpariermikroskop das durchbohrte Objektträgerband auf die Bohrerspitze aufgeschoben. Nach Aufsetzen der Hilfshülse auf die Patrone und nach Justierung des Bandes gegenüber den Stromzuführungselektroden der Patrone wird das Platinband in genau richtiger Lage

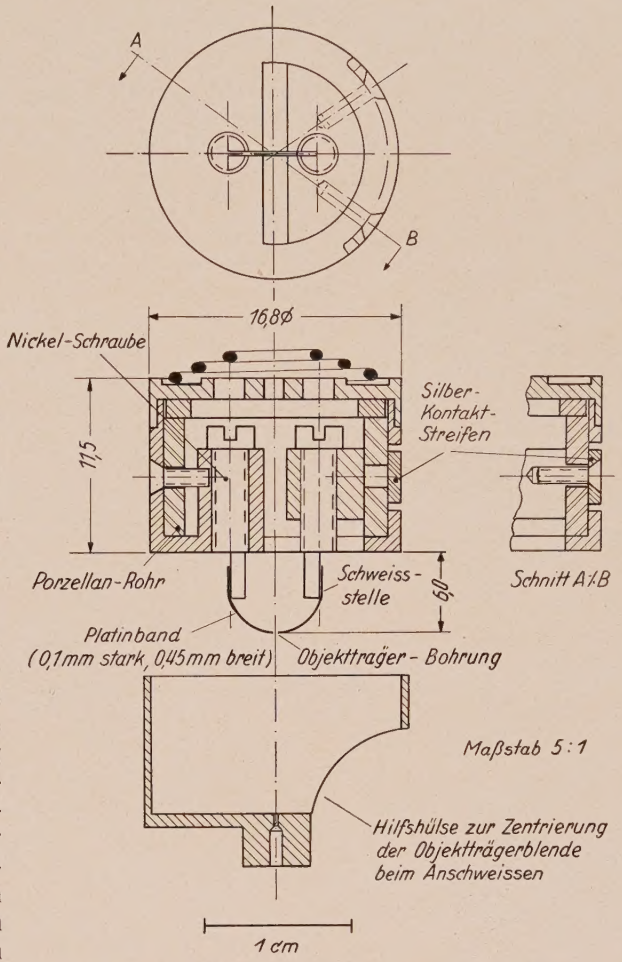


Fig. 4. Aufbau der Patrone mit hochheizbarem Spezial-Objektträger.

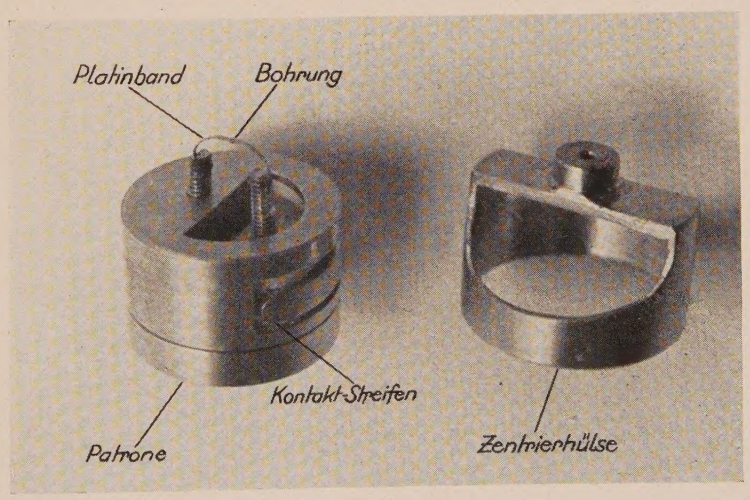


Fig. 5. Ansicht der Patrone mit angeschweißtem Platinband-Objektträger, sowie der Zentrierhülse

angeschweißt. Eine Ansicht der Patrone mit Platinband-Objektträger sowie der Hilfshülse zeigt die Photographie Fig. 5. Wahlweise kann diese Patrone oder die im vorangegangenen Abschnitt besprochene Patrone für Standard-Objektträger in das Objektivsystem nach Fig. 1 und 2 eingesetzt werden.

Die Erhitzung des aufpräparierten Objektes erfolgt hier in einfachster Weise durch einen das Platinband durchfließenden Gleichstrom. Die heißeste Stelle des Platinbandes ist die unmittelbare Umgebung der Objektträgerbohrung, weil hier der Bandquerschnitt durch die Bohrung etwas geschwächt und die Kühlung durch Wärmeableitung am geringsten ist. Kurven über die Abhängigkeit der Temperatur am Rande der Objektträgerbohrung von der Heizstromstärke bringt Fig. 6. Die Kurven wurden mit Hilfe eines

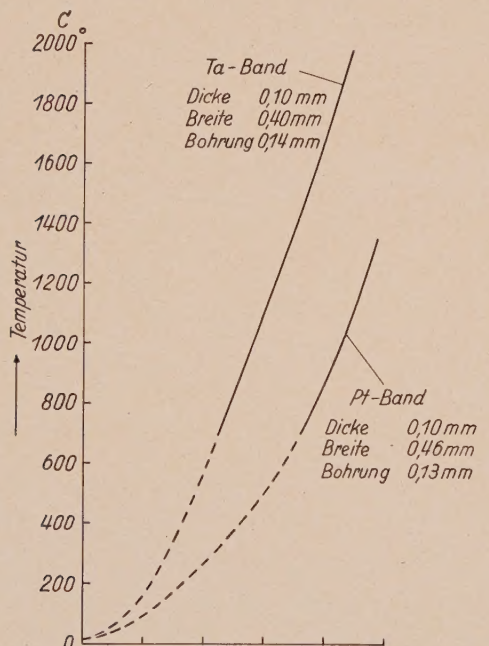


Fig. 6. Temperaturkurve der Erhitzungseinrichtung mit Spezial-Objektträger. (Gemessen mit Hilfe eines Mikropyrometers.)

Mikropyrometers in einer gesondert aufgebauten Vakuumapparatur ermittelt. Durch elektronenmikroskopische Beobachtung des Schmelzvorganges von Metallpartikeln, die sich am Rande der Bohrung befanden, wurden zur Kontrolle einige weitere Meßpunkte gewonnen. Diese ordneten sich ausgezeichnet in den Verlauf der Kurven in Fig. 6 ein, so daß die Temperatur von Partikeln am Rande der Bohrung sicher nicht wesentlich unter der Temperatur des Objektträgers liegt. — Die Erfahrungen zeigen weiter, daß der Verlauf der Temperatureichkurven praktisch nicht abhängig ist von den Eigenschaften der aufpräparierten Objekte, da die Objektpartikel in der Regel zu klein sind, um merkliche Rückwirkungen auf die Heizstromleitung sowie auf Wärmeleitung und Abstrahlung zu haben. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Objekterhitzung mit Platin als Träger bis auf 1450° C, d. h. relativ nahe an den Schmelzpunkt des Platins, zu treiben. Zur Erhaltung der einmal durchgeführten Temperatureichung wird es sich jedoch im allgemeinen empfehlen, die Objekterhitzung mit Platin als Bandmaterial nicht über 1200° C und mit Tantal als Bandmaterial nicht über 2000° C zu bringen. Aus dem gleichen Grunde ist es bei der Untersuchung solcher Substanzen, die mit dem Trägermaterial eine (leichter schmelzbare!) Legierung bilden können, ratsam, möglichst wenig Substanz aufzupräparieren und diese auf eine Aluminiumoxydfolie zu legen. Die Folie wirkt dann zugleich als Schutzschicht.

Mit den oben genannten Temperaturwerten sind die Grenzen der hier dargelegten Methode keineswegs erreicht. So erscheint es ohne weiteres möglich, bei Anwendung eines Wolframbandes als Objektträger die Objekterhitzung bis auf Temperaturen von 3000° C zu steigern. Da Temperaturen über 1200° C nur für Spezialaufgaben notwendig sind, und da die mechanische Stabilität eines geglühten Platinbandes größer ist als die eines Bandes aus geglühtem Tantal oder aus geglühtem Wolfram, ist bei den unten besprochenen Untersuchungen Platin als Trägermaterial bevorzugt worden. Zwingen die bei der Aufgabestellung vorhandenen physikalischen und chemischen Bedingungen zur Anwendung spröder Trägermetalle, so ist es vorteilhaft, die eine Stromzuführung zum Band federnd auszuführen, um ein Zerreißen des Bandes bei wiederholtem Betrieb zu vermeiden.

Infolge der Kleinheit der erhitzten Massen bleibt die Wärmeträgheit so niedrig, daß nach Vornahme von Heizstromänderungen die zugeordneten Endtemperaturen schon im Laufe weniger Sekunden erreicht werden. Für das praktische Arbeiten am Mikroskop ist dies außerordentlich wertvoll. Ebenfalls infolge der Kleinheit der aufgeheizten Systemteile bleibt die Gasabgabe so gering, daß z. B. während eines Temperaturanstieges bis zu den höchsten Werten die fortlaufende Beobachtung der Präparate auf dem Leuchtschirm gelingt.

Um bei Folienpräparaten das Aufbringen der Trägerfolie auf das Band zu erleichtern, ist eine kleine Hilfsvorrichtung ausgebildet worden. Diese stellt eine Art Deckel dar, der ähnlich wie die Zentrierhülse auf die Patrone aufgesetzt wird. Der zur besseren Erkennung der Folien geschwärzte Deckel besitzt einen hantelförmigen Ausschnitt. Er wird soweit auf die Patrone aufgeschoben, daß das Objektträgerband sich nur wenig über die Deckelfläche erhebt. Mit einer seitlich am Deckel befestigten Haltestange wird das ganze Patronensystem bei Auffischen der Folie in das destillierte Wasser, in dem die einzelnen Foliensplitter herumschwimmen, getaucht. Auf diese Weise gelingt es verhältnismäßig einfach, die Folien genau über die Objektträgerbohrung zu bringen. Ohne die Hilfsvorrichtung schlagen sich die Folien um das Band herum, so daß fast regelmäßig mehrere Folienschichten über die Bohrung gelangen. Unter Verwendung der Hilfsvorrichtung erfolgt das Antrocknen der Folien und das Aufpräparieren der Objektpartikel. Nach beendeter Präparierung wird die Folie zu beiden Seiten des Bandes durchgeschnitten und sodann die Hilfsvorrichtung entfernt. — Das Aufpräparieren von Substanzpartikeln, die ohne Trägerfolie am Rande der Bohrung zur Abbildung kommen sollen, geschieht in der üblichen Weise ohne jede Hilfsvorrichtung.

Der Objektträger kann bei der besprochenen Bauweise, da er angeschweißt ist, nicht ausgewechselt werden. Die Aufpräparierung von Objekten gelingt deswegen leicht, weil die Bohrung infolge der U- oder V-förmigen Führung des Bandes von außen gut zugänglich ist. Nach Beendigung der Untersuchungsreihe erfolgt die Reinigung des Objektträgers durch Ausglühen in dem Dauerflämmchen eines Bunsenbrenners sowie durch Auffließenlassen eines feinen Säurestrahls aus einer Trichteranordnung mit Übergang in eine Kapillare. Die U- oder V-förmige Bandführung hat sich auch für das angedeutete Vorgehen bei der Reinigung vorzüglich bewährt. Die praktischen Erfahrungen mit dem Platinband-Objektträger zeigen, daß der gleiche Objektträger für fast beliebig viele Untersuchungen benutzt werden kann, ohne daß die Temperatureichung durch Schwächung des Bandquerschnittes sich merklich ändert oder Reinigungsschwierigkeiten entstehen. So wurden beispielsweise die im folgenden Abschnitt mit Spezialobjektträger durchgeführten Elektronenaufnahmen und noch viele andere Bilder alle mit demselben Platinband erzielt.

Praktische Ergebnisse.

Die beschriebenen Erhitzungseinrichtungen sind im praktischen Betrieb eingehend erprobt worden und haben sich sehr gut bewährt. Ihre Handhabung ist einfach. Die Aufnahme des gleichen Objektausschnittes bei zwei oder vier verschiedenen Temperaturwerten gestaltet sich kaum schwieriger als die Herstellung einer einzelnen Aufnahme ohne Objekterhitzung. Nachdem eine größere Anzahl von Patronen mit Spezial-Objektträgern nunmehr zur Verfügung steht, wird das hier beschriebene Verfahren in nächster Zeit für verschiedene spezielle Untersuchungen eingesetzt werden, über die in getrennten Mitteilungen vom Verfasser berichtet werden wird. Daher mag es heute genügen, allein eine Übersicht über die ersten Ergebnisse zu bringen. Zur weitergehenden Charakterisierung der großen Zukunftsaussichten der Erhitzungs-Übermikroskopie soll unten im nächsten Abschnitt versucht werden, eine Übersicht über die wichtigsten Anwendungsgebiete zu geben.

Ein Elektronenbildpaar, das mit Erhitzungseinrichtung für Standard-Objektträger erhalten wurde, zeigt Fig. 7A und B. Hier haben sich im Gesichtsfeld gleichzeitig ein Teil einer Zinn-

A. Aufnahme ohne Erhitzung. B. Aufnahme nach Erhitzung auf 300° C.

Fig. 7. Substanzanalyse im elektronenmikroskopischen Präparat durch Beobachtung von Schmelzvorgängen und Bestimmung der zugeordneten Temperaturen. Aus einer Zinnfolie und einem schwer schmelzbaren Metall bestehendes Objekt (freitragend 150 kV).

folie und ein charakteristisch geformter Materialsplitter befunden, von dem zunächst nicht zu erkennen war, ob er auch aus Zinn bestand oder aus einem schwerer schmelzbaren Metall. Aus dem zweiten, mit 300° C gewonnenen Bild geht hervor, daß nur die rechts oben in Fig. 7A abgebildete Substanz aus dem leicht schmelzbaren Zinn bestand. Die visuelle Beobachtung des Schmelzvorganges der Zinnfolie zeigte zunächst eine Ausbügelung der noch in Fig. 7A sichtbaren

A. Aufnahme ohne Erhitzung.

B. Aufnahme bei Erhitzung auf 900° C.

C. Aufnahme bei Erhitzung auf 1400° C.

Fig. 8. Aluminiumteilchen vor und nach der Überschreitung der Schmelztemperatur (658° C) von Aluminium. Der poröse Schmelzrückstand dürfte vorwiegend aus der Aluminiumoxydhülle bestehen. (Leichte Unschärfe durch Objektwanderung infolge thermischer Einflüsse, freitragend 150 kV.)

Zacken durch Oberflächenkräfte und kurz darauf ein schnelles Wegfließen des Metalls längs der Folienkante.

Eine mit Spezial-Objektträger erhaltene Bildfolge wird durch die Elektronenaufnahmen Fig. 8A, B und C verkörpert. Hier handelt es sich um einen feinen Aluminiumsplitter. Beim Temperaturanstieg zwischen den Aufnahmen Fig. 8A und B wurde auf dem Leuchtschirm eine leichte Verformung der Konturen, vor allem aber ein Ausfließen des Metalles beobachtet. Übrig blieb der in Fig. 8B erkennbare Rückstand, der zu einem großen Teil aus der Oxydhülle des Aluminiumsplitters bestehen dürfte. Bei weiterem, sehr erheblichem Temperaturanstieg, der mit der Aufnahme Fig. 8C seinen Abschluß fand, wurde nur noch ein leichtes Zusammenschrumpfen des porösen Rückstandes sowie ein Ausreißen des rechts unten abgebildeten Gerüstes beobachtet.

Umkristallisationen im Festzustand beim Erhitzen eines Metallpulvers bis 800° C zeigt die Aufnahmereihe Fig. 9A—D. Das Metallpulver, das einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt, ist wieder ohne Trägerfolie an den Rand der Objektträgerbohrung aufpräpariert worden. Unter Beobachtung des Leuchtschirmbildes wurde langsam der Heizstrom des Spezial-Objektträgers gesteigert. Etwas oberhalb 350° C veränderte sich das Objektaussehen durch Umkristallisationen.

A. Aufnahme ohne Erhitzung.

B. Aufnahme bei Erhitzung auf 400° C.

C. Aufnahme bei Erhitzung auf 500° C.

D. Aufnahme bei Erhitzung auf 800° C.

Fig. 9. Umkristallisationen im festen Zustand beim Erhitzen eines Metallpulvers (freitragend 150 kV).

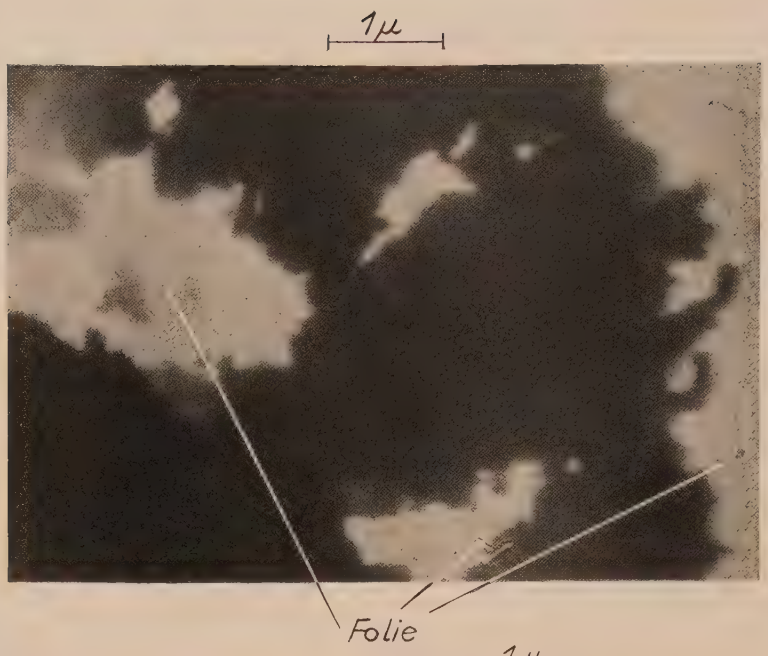
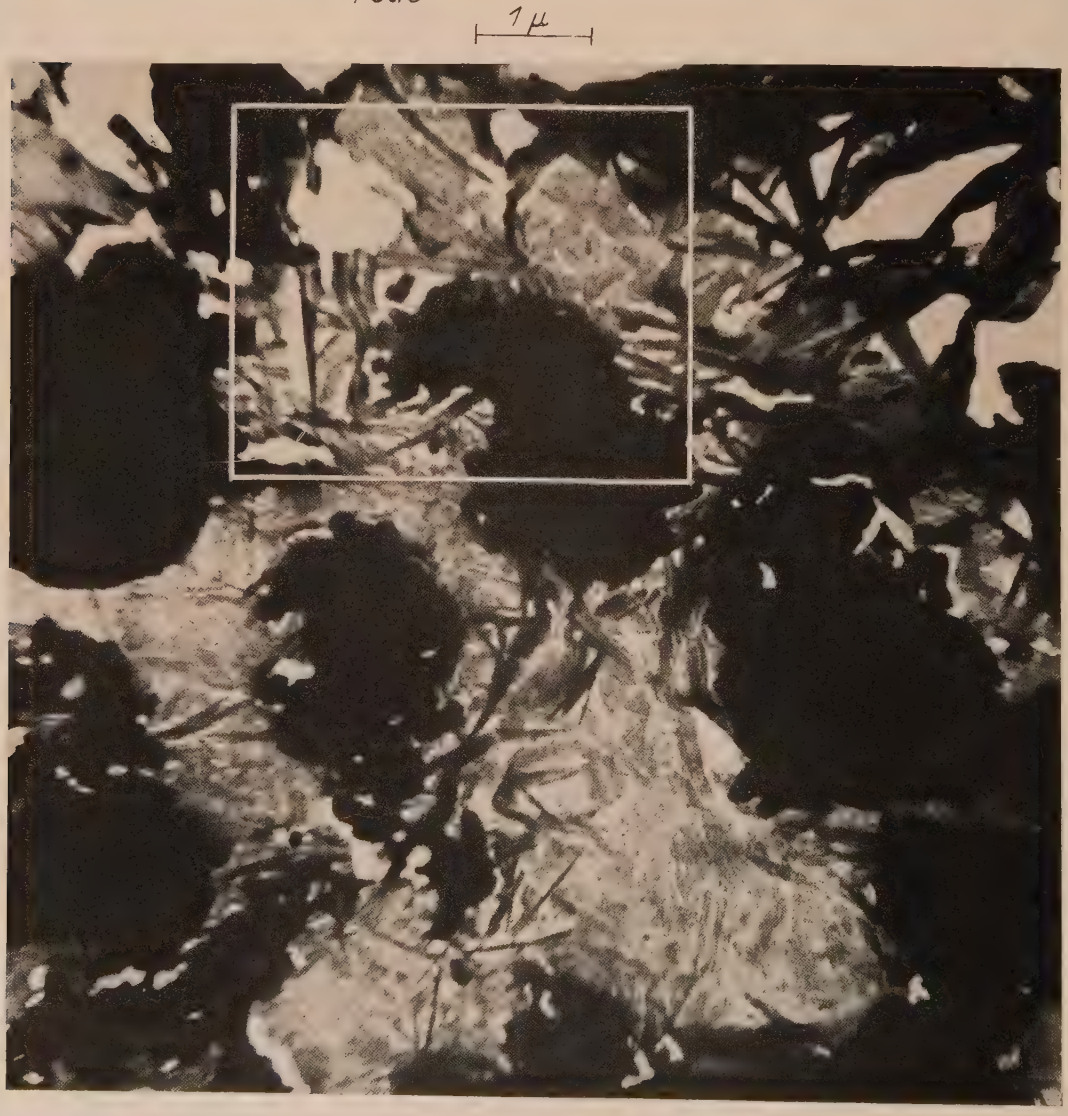


Fig. 10, A—C. Umkristallisation einer Al_2O_3-Folie, wahrscheinlich ausgelöst durch die mechanischen Kräfte beim Platzwechsel des aufgebrachten und im nahezu gleichen Temperaturgebiet umkristallisierenden Pulvers aus hochschmelzbarer und nicht mit der Folie reaktionsfähiger Substanz (150 kV).

A. Aufnahme bei Erhitzung auf 500° C (Unschärfe bedingt durch absichtlich gewählte große Foliendicke).



B. Aufnahme bei Erhitzung auf 800° C.

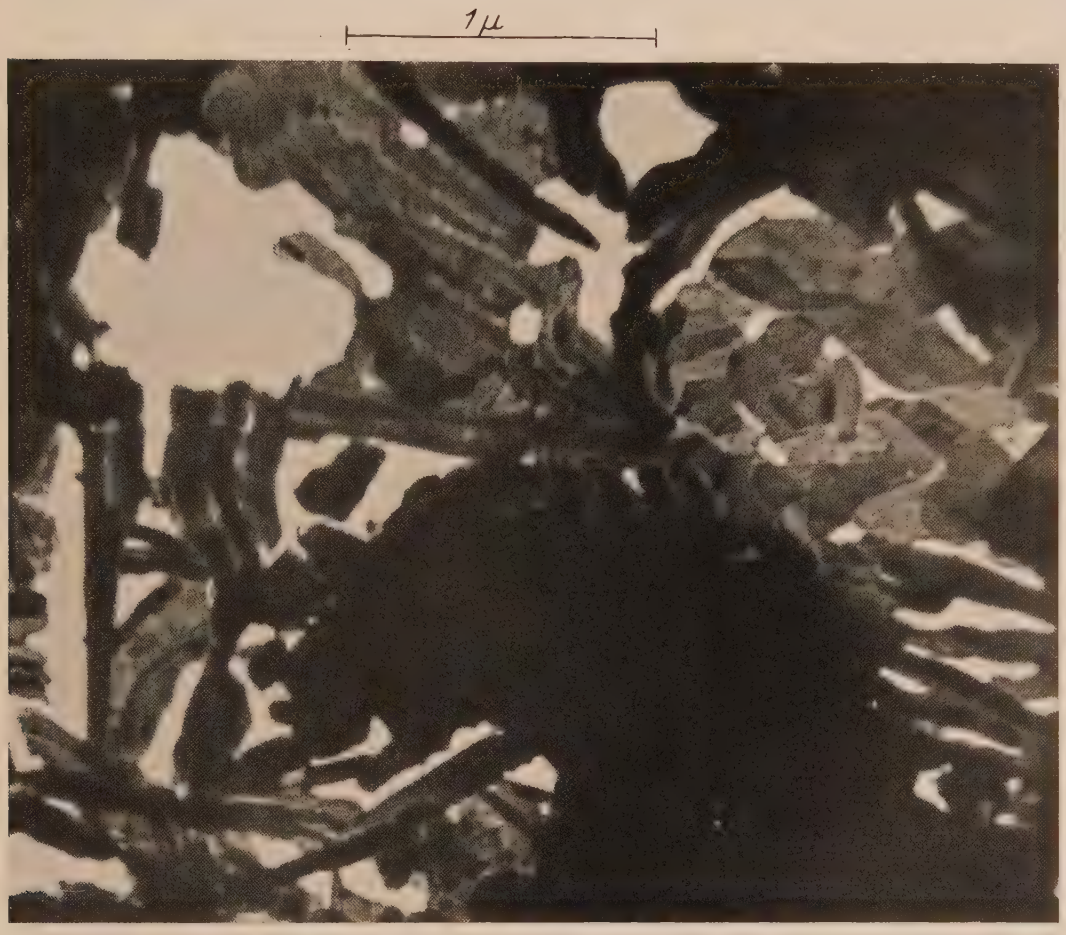
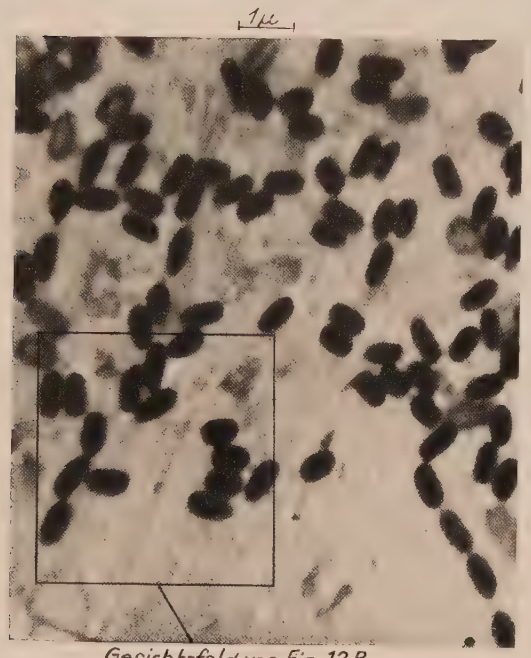


Fig. 10 C. Stärker (40000fach) vergrößerter Ausschnitt aus dem Gesichtsfeld von B.

Schon das wiedergegebene, bei 400° C Objekterhitzung erhaltene Bild zeigt gewisse Veränderungen der Konturen, die sich bei den höheren Temperaturstufen noch verstärken. Der oben abgebildete Block (a), der im Präparat eine Gesamtlänge von etwa 20 μ besitzt, rückt mit steigender Temperatur aus dem Gesichtsfeld heraus, weil er durch beobachtete, außerhalb des Gesichtsfeldes liegende Umkristallisationen sich verkürzt. Charakteristische Umkristallisationen sind bei b und c zu beobachten. Während bei b die Kristallgruppen mit steigender Temperatur sich vergrößern, sinkt unmittelbar daneben bei c die Kristallgruppe scheinbar in sich zusammen. Das diese beiden Kristallgruppen enthaltende kleine und unmittelbar am Rande der Bohrung anliegende Partikel blieb während des Temperaturanstieges fest liegen, so daß die beobachteten Veränderungen der Silhouette nicht auf eventuelle Drehungen des Partikels zurückgeführt werden können.

Ein weiteres, besonders schönes Beispiel für Umkristallisationen bringt die Bildreihe der Fig. 10. Hier wurde ein im Temperaturgebiet von 600—800° C umkristallisierendes Pulver einer hochschmelzbaren Substanz auf eine Aluminiumoxyd-Objektträgerfolie gebracht. Das Pulver ist so ausgewählt, daß es mit der Folie nicht reagieren kann. Aus Stabilitätsgründen ist die Trägerfolie besonders dick hergestellt. Infolge des räumlichen Streufehlers ist daher bei der Aufnahme Fig. 10A, die bei Erhitzung auf 500° C gewonnen wurde, schon eine gewisse Unschärfe zu beobachten. Kurz vor Erreichung von 800° C war auf dem Leuchtschirm zu beobachten, wie schlagartig und im ganzen Gesichtsfeld gleichzeitig die Folie umkristallisierte. Die bei 800° C schließlich durchgeführte Elektronenaufnahme zeigt Fig. 10B in mäßiger und Fig. 10C in starker Vergrößerung. Die ursprünglich im Übermikroskop strukturlose Folie hat sich, wie wir sehen, in

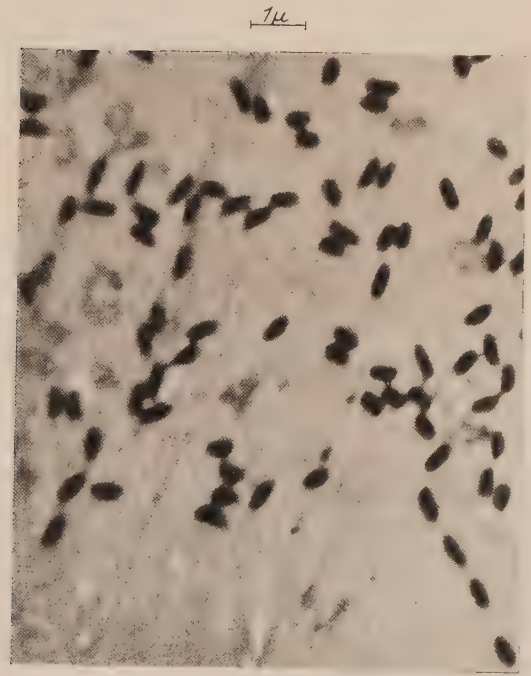


A. Aufnahme ohne Erhitzung.

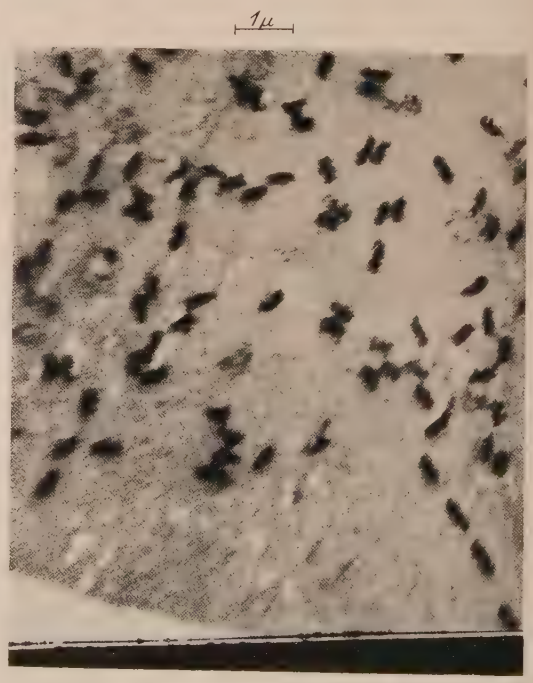
zahlreiche aneinander haftende Kriställchen aufgelöst. Da ohne aufgebrachte Substanz die Aluminiumoxydfolien bis zu Temperaturen von über 1100° C unverändert bleiben, und da kurz vor der Umgruppierung der Foliensubstanz auch eine Umkristallisation des aufgebrachten Pulvers stattfand, ist es naheliegend, anzunehmen, daß die Umwandlung durch die mechanischen Kräfte beim Platzwechsel der aufgebrachten Substanz verursacht oder eingeleitet wurden.

Besonders charakteristische Veränderungen der Objektsubstanz konnten beim Ablauf von Sintervorgängen beobachtet werden. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten wird zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet werden.

Ein Beispiel der Methode auf biologischem Gebiet vermittelt die Bildfolge Fig. 11. Hier sind Sporen des Kartoffelbazillus im Laufe einiger Minuten zunächst bis auf 700° C erhitzt worden. Man erkennt, daß schon bei 400° C durch Trockendestillation ein großer Teil der ursprünglichen Sporenmasse abgezogen wurde. Bei Erhitzung auf 700° C beginnen die Sporen eine ausgesprochen körnige Struktur anzunehmen. Dies ist besonders in der rechten Bildhälfte der Fig. 11 C zu sehen. Die Unschärfe im linken Bildteil ist durch eine geringe, während der Belichtungszeit erfolgte Folienschrumpfung bedingt. Ein schon im nicht



B. Aufnahme bei Erhitzung auf 400° C.

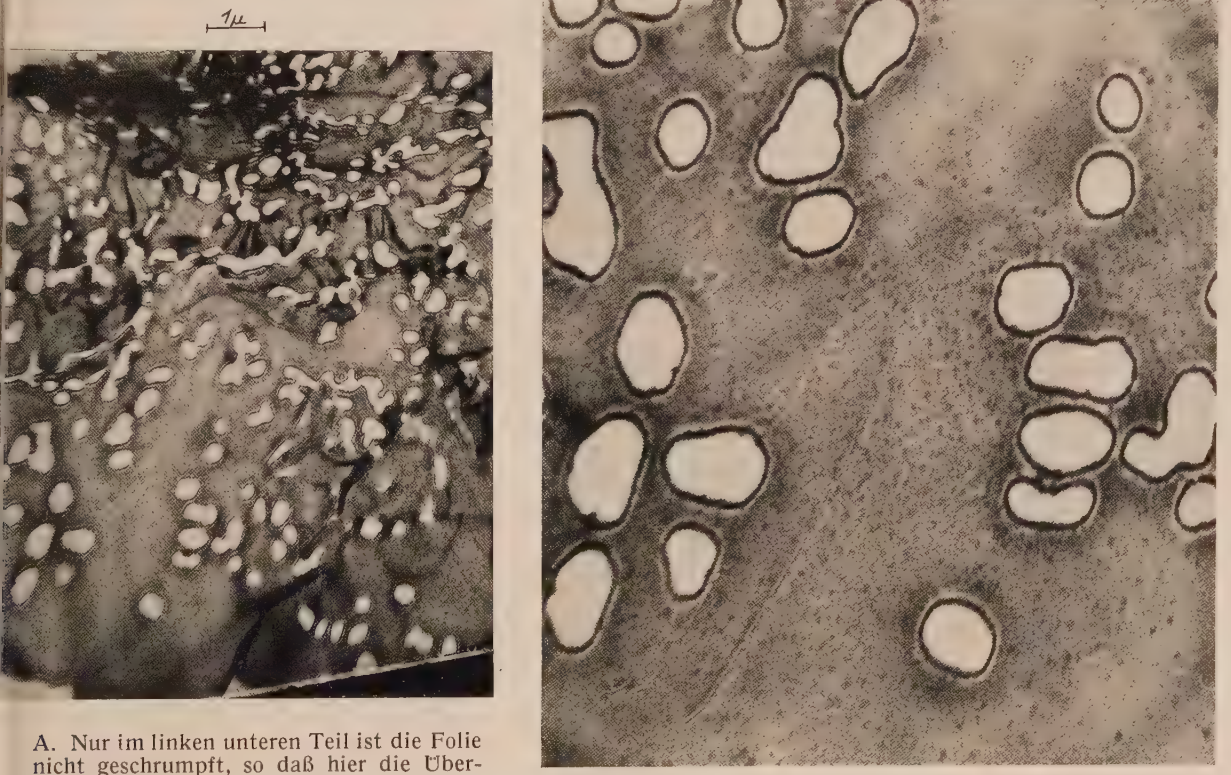


C. Aufnahme bei Erhitzung auf 700° C.

Fig. 11. Trockendestillation von Sporen des Bazillus vulgatus (Al_2O_3-Folie, 150 kV).

geheizten Objekt sichtbarer Folienriß hatte sich unter dem Einfluß der hohen Temperatur verbreitert und gab so Anlaß zu der Folienschrumpfung.

Ein außerordentlich interessantes und eindrucksvolles Phänomen wurde bei weiterer Erhitzung des Objektes Fig. 11 vom Verfasser auf dem Leuchtschirm gesehen. Kurz bevor 1000° C erreicht wurden, schien die Folie lebendig zu werden. Mehrere Sekunden lang vollführte die Folie im ganzen Gesichtsfeld[10]) ungeordnete und äußerst heftige Wellen- und Flatterbewegungen aus, die plötzlich mit einem Schlage aufhörten. Gleichzeitig entstanden in der ganzen Folie abgerundete Löcher mit Durchmessern von etwa $^1/_2$ bis 1 μ. Die sofort durchgeführte Aufnahme des vorher untersuchten Gesichtsfeldes bringt Fig. 12A. Einen stärker vergrößerten Ausschnitt der gleichen Folienzone zeigt Fig. 12B. Das Gesichtsfeld von Fig. 12B ist nachträglich in



A. Nur im linken unteren Teil ist die Folie nicht geschrumpft, so daß hier die Übereinstimmung der Löcher mit der früheren Lage der Sporen leicht festzustellen ist.

B. Stärker (25000fach) vergrößerter Ausschnitt aus dem Gesichtsfeld von A.

Fig. 12. Plötzliche Bildung von Folienlöchern am Ort der Sporen bei weiterer Erhitzung des Objekts der Fig. 11 auf 1000° C.

Fig. 11A eingezeichnet worden. Wir sehen, daß die Folienlöcher sich genau an den Stellen finden, wo vor der Aufheizung Bakteriensporen gelegen haben. Die Löcher sind also durch eine Wechselwirkung zwischen Sporensubstanz und Folie, sehr wahrscheinlich durch eine Reaktion zwischen dem Alkaligehalt der Sporen und der Aluminiumoxydfolie, entstanden. — Die geschilderten Beobachtungen dürften zugleich die Lösung einer wichtigen Aufgabe der übermikroskopischen Eiweißforschung bringen. Bekanntlich ist die Sichtbarkeit feinster Eiweißteilchen weniger durch das Auflösungsvermögen des Mikroskopes als durch die schlechten Kontrastverhältnisse bei der Abbildung bedingt[11]). Die letzteren waren bisher so ungünstig,

[10]) Hieraus kann überdies auf eine überraschende Gleichmäßigkeit der Temperatur des ganzen Folienpräparates vom Rand bis zur Mitte geschlossen werden!

[11]) M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie (Berlin 1940), 360.

weil die Eiweißteilchen auf Folien gebracht werden mußten, die über die ganze Objektträgerbohrung (100 μ) spannten, und die daher aus Stabilitätsgründen nicht dünn im Vergleich zum Durchmesser der Eiweißteile gewählt werden konnten. Nunmehr haben wir als Nebenergebnis einen Weg kennengelernt, der viele winzige Löcher in dicken und daher relativ stabilen Aluminiumoxydfolien entstehen läßt. Über diese winzigen Löcher lassen sich nach dem üblichen Verfahren Kollodiumfolien äußerst geringer Dicke aufbringen, die beim Arbeiten mit kleinen Strahlspannungen eine besonders große Verbesserung der Kontraste bei der Aufnahme von Objekten geringer Massendicke zur Folge haben.

Die in diesem Abschnitt wiedergegebenen Aufnahmen vermitteln als fast willkürlich herausgegriffene Beispiele, als Anfangsergebnisse und Momentbilder nur eine recht unvollkommene Vorstellung von dem wirklichen Leistungsvermögen der Erhitzungs-Übermikroskopie. Oft liefert die visuelle Beobachtung eines einzigen Präparates während der ganzen Anheiz- und Abheizperiode einen tieferen Einblick in das Spiel der physikalischen und chemischen Kräfte im Bereich kolloider Dimensionen als Dutzende von Einzeluntersuchungen und systematisch angelegte Präparatenreihen geben können. Das Ausfließen eines Metalles aus seiner Oxydhülle beim Schmelzen, die in diesem Abschnitt beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Aluminiumoxydfolien und aufgebrachten Partikeln, die plötzliche Umgruppierung der Substanz bei einer Umkristallisation, der Ablauf von Gefügeumwandlungen unter Temperatureinflüssen sind z. B. Vorgänge, die von einer eindrucksvollen Fülle charakteristischer Veränderungen im Präparat begleitet sind. Unwillkürlich taucht beim Anblick von so viel Bewegung im elektronenmikroskopischen Bilde der Wunsch auf nach Registrierung mit einer Filmkamera, ein Verlangen, das sich bei dem heutigen Stand der Vakuumgerätetechnik und bei der zur Verfügung stehenden Elektronenstrahlintensität erfüllen läßt. Der Verfasser hat daher eine Vakuum-Filmkamera zum Universal-Elektronenmikroskop konstruiert, die sich zur Zeit im Bau befindet.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete.

Naheliegend ist die Untersuchung von Vorgängen, die mit einer Änderung des Aggregatzustandes einer oder mehrerer Komponenten der Objektsubstanz zusammenhängen. So gelingt es mit Hilfe der Objekterhitzungseinrichtungen, das Schmelzen bzw. Erstarren sowie den Substanzabbau durch Verdampfung und Sublimation bei sehr vielen Stoffen übermikroskopisch zu beobachten. Die Verfolgung dieser Vorgänge auf dem Leuchtschirm hat für die elektronenmikroskopische Methode selbst sehr große Bedeutung. Stellt doch die Feststellung der Zustandsänderungen und der zugeordneten Objekttemperaturen ein recht allgemein anwendbares Verfahren zur Substanzanalyse zusammengesetzter Objekte dar. Dieses Verfahren hat sich über das oben gegebene Beispiel (Fig. 7) hinaus bei der Differenzierung einer größeren Anzahl komplexer Präparate vorzüglich bewährt, z. B. auch zur Unterscheidung zwischen organischen und gewissen anorganischen Partikeln. Es hat die gleiche Zielsetzung wie ein anderes kürzlich vom Verfasser[12]) beschriebenes Hilfsverfahren, ist jedoch wesentlich einfacher in der praktischen Anwendung. Für einige Aufgabenstellungen kann die zitierte ältere Methode zur Ergänzung des heute vorgeschlagenen Weges der Substanzanalyse gute Dienste tun.

Die Untersuchung von Verdampfungsrückständen und Schmelzrückständen (vgl. das Beispiel Fig. 8) ist als weiteres wichtiges Anwendungsgebiet zu nennen. Die Gegenüberstellung der Bilder vor und nach der Erhitzung gestattet eine Abschätzung des Ausgangsvolumens und gibt somit die Voraussetzung zu quantitativem Arbeiten. Wertvolle Anregungen und Einzelheiten zu solchen Rückstandsuntersuchungen sind einer kürzlich erschienenen Mitteilung zu entnehmen[13]), die sich auf spezielle (z. B. ohne Objekterhitzungseinrichtung im Übermikroskop verdampfende und sublimierende) Substanzen bezieht.

Die Rückstandsbeobachtung dürfte eine besondere Bedeutung bei der Trockendestillation organischer Objekte haben. Aus den letzteren gehen bei etwa 400° C im Hochvakuum die flüchtigen Bestandteile (Wasser, Ammoniak u. a.) heraus, und es bleibt im wesentlichen das Kohlenstoffskelett, organische Salze und die Summe überzähliger Atome zurück, für die sich kein Partner fand. Durch Trockendestillation (vgl. das Beispiel Fig. 11) wird etwa $^2/_3$ der Masse der trockenen biologischen Substanz abgezogen. Infolgedessen gelingt es, das Innere oder Bestandteile des Innern vieler Objekte aus Biologie und Medizin, die ohne Erhitzung gerade noch nicht

[12]) M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskop mit wahlweise einschaltbarer Elektronensonde zur Herstellung von Elektronenbeugungsdiagrammen bestimmter kleiner Bezirke des Gesichtsfeldes. Z. Physik **117**, 515 (1941).

[13]) G. Riedel und H. Ruska, Übermikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand. Kolloid-Z. **96**, 86 (1941).

durchsichtig erscheinen, nach Vornahme der Trockendestillation abzubilden.

Eine Massenreduktion auf 10^{-2} bis 10^{-3} kann bei vielen biologischen Systemen bekanntlich durch Mikroveraschung bewirkt werden, ohne daß gewisse Objektstrukturen verlorengehen. Auch die Mikroveraschung, die zur Untersuchung des Ablaufes chemischer Reaktionen überleitet, kann mit Hilfe der Objekterhitzungseinrichtungen vorgenommen werden. Hierzu wird im Instrument das vorher photographierte Objekt in Luft oder besser bei einem Sauerstoffpartialdruck von einigen Millimetern auf 400 bis 800° C aufgeheizt. Die Tatsache, daß das Präparat nicht aus dem Instrument entfernt zu werden braucht, verringert sehr die Zerstörungsgefahr des veraschten Objektes. Nach erfolgter Veraschung wird der Schleusenraum des Objektivsystemes vorsichtig, d. h. anfänglich über eine Kapillare, wieder evakuiert. — Durch die Vornahme der Trockendestillation und durch den Veraschungsprozeß wird die Objektlage im Mikroskop nicht geändert, so daß mühelos der gleiche Objektausschnitt betrachtet und photographiert werden kann. Daher gelingt es ohne Schwierigkeiten, charakteristische Strukturen vor und nach Durchführung dieser Prozesse miteinander zu vergleichen und auf diese Weise Kunstprodukte als solche zu erkennen.

Durch die Möglichkeit der Objekterhitzung kann häufig auch der Ablauf chemischer Reaktionen selbst (vgl. das Beispiel Fig. 11 und 12) übermikroskopisch untersucht werden. Dies ist einfach bei Reaktionen im festen Zustande sowie zwischen festen und flüssigen Komponenten. Durch Kombination der früher vom Verfasser vorgeschlagenen und ausgeführten Objektreaktionskammer mit der Objekterhitzungseinrichtung dürfte es jedoch in der Zukunft auch gelingen, die Reaktionen sehr vieler Stoffe mit zugeführten Gasen elektronenmikroskopisch zu verfolgen. Neben diesen für die allgemeine Chemie und Kolloidchemie wertvollen Aussichten steht schon heute fest, daß die Erhitzungs-Übermikroskopie für die Erforschung der Sinterreaktionen in Keramik und Sintermetallurgie sehr wertvolle Dienste leistet. Dies ist nicht überraschend, denn die Erforschung der Sintervorgänge ist auch eine der Hauptaufgaben der Erhitzungs-Lichtmikroskopie gewesen[14]).

Ein Thema, das für Chemie, chemische Technik und Metallurgie höhere Bedeutung erlangen dürfte, ist die Strukturuntersuchung an Katalysatoren, an feuerfesten Stoffen sowie an Metallen und Metallegierungen mit Hilfe der Objekterhitzungseinrichtung. Bei den Katalysatoren ist die elektronenmikroskopische Darstellung der bekannten Gefügeumwandlungen gewisser Katalysatorarten (Desaktivierung) als spezielles Unterthema zu nennen.

Mit geringer Vergrößerung (60fach) sind Gefügeumwandlungen an aufgeheizten Metallen schon sehr frühzeitig[15]) elektronenoptisch dargestellt worden. Von übermikroskopischen Bildreihen der Gefügeumwandlungen (vgl. die Beispiele Fig. 9 und 10) dürfen wir tiefgehende Einblicke in ihren Mechanismus erwarten. Die Beobachtung solcher Umwandlungen an Aufdampfschichten, Einkristallen und in Edelgasatmosphäre hergestellten Rauchteilchen gehört zu weiteren in Angriff genommenen Arbeiten. In diesem Zusammenhang ist die übermikroskopische Untersuchung der Kristallisationsvorgänge beim Abheizen sowie die Darstellung des allmählichen Abbaus von Kristallen beim Aufheizen (Absublimieren, Wasserabgabe) als reizvolles Spezialthema zu nennen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch die übermikroskopische Beobachtung der Vorgänge an Kathodenoberflächen mit den beschriebenen Einrichtungen prinzipiell durchführbar ist, nur tritt dann an Stelle des geheizten Objektträgers die geheizte Kathode. Durch isolierte Herausführung beider Stromzuführungen kann das zu untersuchende Kathodensystem gegenüber der Innenwandung des Objektiveinsatzes elektrisch vorgespannt werden. Bei der Höhe der Strahlspannung im Elektronenmikroskop ist durch die entstehenden schwachen elektrostatischen Felder noch keine kritische Störung des Strahlenganges zu erwarten. —

Im Rahmen einer in Kürze erscheinenden Mitteilung[16]) wird über die Anwendung der hier beschriebenen Einrichtungen für die Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen erhitzter und elektronenmikroskopisch kontrollierter Präparate berichtet werden. —

Trotzdem die in diesem Abschnitt gegebene Übersicht über die wesentlichen Anwendungsgebiete nur sehr lückenhaft sein kann, zeichnet sich doch schon jetzt für die Erhitzungs-Über-

[14]) Vgl. K. Endell, Zur Erforschung des Sintervorganges. Z. Metall u. Erz **18**, 1 (1921).

[15]) E. Brüche und M. Knecht, Die elektronenoptische Beobachtung von Umwandlungen des Eisens bei Temperaturen zwischen 500 bis 1000° C. Z. techn. Physik **15**, 461 (1934).

[16]) M. von Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. Physik. Z. **43**, H. 1. Im Druck (1942).

mikroskopie ein Aufgabenkreis von seltenem Ausmaß ab.

Für wirksame Unterstützung vorliegender Arbeit hat der Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Professor P. Thiessen, zu danken.

* * *

Zusammenfassung.

Konstruktion und Eigenschaften von zwei geeichten Objekterhitzungseinrichtungen für die Universal-Elektronenmikroskope des Verfassers werden beschrieben. Die eine zur Heizung normaler Objektträger bestimmte Einrichtung erlaubt die ununterbrochene Beobachtung des gleichen Objektausschnittes auf dem Leuchtschirm bis zu Temperaturen von etwa 300° C. Ihre Temperaturgrenze liegt bei 680° C. Die andere mit einem Spezial-Objektträger arbeitende Einrichtung ermöglicht mit Platin als Trägermaterial die kontinuierliche Objektbeobachtung bis zu Temperaturen von über 1200° C. Mit Tantal als Objektträger gelang es, die Objekterhitzung bis auf 2000° C zu treiben. Die Erhitzungsgrenze dürfte mit Wolfram als Trägermaterial bei etwa 3000° C liegen. — Durch diese Entwicklungen ist das Auflösungsvermögen bei der Untersuchung geheizter Objekte gegenüber dem Erhitzungs-Lichtmikroskop fast im Verhältnis 1000:1 verbessert worden. Mit der Reihenbildkamera bei verschiedenen Temperaturen gewonnene Aufnahmen der gleichen Präparate geben einen ersten Anhalt über die Leistungsfähigkeit der beschriebenen Anordnung. Die erzielten praktischen Ergebnisse und die im Schlußabschnitt angestellten Betrachtungen über die wichtigsten Anwendungsgebiete lassen erwarten, daß die Erhitzungs-Übermikroskopie sehr bald zu einem unentbehrlichen Sektor elektronenmikroskopischer Forschung werden wird.

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A. G. in Berlin-Siemensstadt.

Betrachtungen zur kathodischen Abscheidung von Metallpulver.

Von Michael Passer (Berlin). (Eingegangen am 26. September 1941)

Das Problem der Abscheidung von Metallpulvern ist als Herstellungsproblem für sich nur selten behandelt worden. Es findet seinen Niederschlag in wenigen Angaben über Gewinnungsverfahren, wie z. B. die elektrolytische Gewinnung von Zinkpulver[1]) oder Eisenpulver[2]), die — wenn man von der seit langem bekannten Erzeugung von Bleischwamm für Sammler absieht — kaum zu einer praktischen Verwirklichung in größerem Ausmaße geführt haben dürften. In der Regel wurde die Schwammbildung im Hinblick auf ihre Vermeidbarkeit untersucht, was sich ohne weiteres daraus ergibt, daß sie zuerst bei Prozessen auftrat, die eine kompakte Abscheidung von Metallen anstrebten. Mit der Beseitigung der lockeren Niederschlagsform, die durch Maßnahmen mehr oder weniger empirischen Charakters gelang, scheint dann auch der Anreiz zu einer weiteren Bearbeitung des Problems gefehlt zu haben. So kommt es, daß die neuere Literatur kaum Arbeiten auf diesem Gebiete aufzuweisen hat und daß auch heute noch ein tieferer Einblick in die Ursachen und Gesetzmäßigkeiten der Entstehung unzusammenhängender Metallniederschläge fehlt. Eine Vielzahl sich gegenseitig z. T. überlagernder Einflüsse, die bestimmend für die Abscheidungsform sind, bringt es mit sich, daß die systematische Forschung hier vor einer sehr schweren Aufgabe steht, weil es fast unmöglich ist, eine Bedingung allein zu ändern, ohne gleichzeitig zwangsläufig andere unerwünschte Verschiebungen herbeizuführen. Immerhin hat die bisherige Forschung schon Erkenntnisse gebracht, mit deren Hilfe gewisse Rückschlüsse grundsätzlicher Art möglich sind.

Die schwammförmige, besser kristallpulverförmige Abscheidung von Metallen ist eine oft in kontinuierlichem, häufiger sprunghaftem Übergang erhaltene, von der kompakten grundsätzlich nicht verschiedene Niederschlagsform, für deren Ausbildung die jeden Kristallisationsvorgang bestimmenden Größen, nämlich Kernbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit[3]), ebenfalls maßgebend sind. Man kann die kathodische Abscheidung von Metallpulver als Grenzvorgang auffassen, bei dem das Wachstum auf Kosten der Keimbildung praktisch unterdrückt wird. Eine recht übersichtliche schematische Darstellung der verschiedenen möglichen Niederschlagsformen, nach dem Gesichtspunkt der

[1]) Griesheim-Elektron DRP. 276984 (1913).
[2]) AEG., DRP. 316748 (1916).

[3]) G. Tammann, Z. physik. Chem., Abt. A **25**, 441 (1898); M. Volmer, Z. physik. Chem., Abt. A **102**, 267 (1922); V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **30**, 72, 164 (1924).

Wachstumsgeschwindigkeit geordnet, wurde von Blum und Rawdon[4]) gegeben und von Billiter[5]) etwas abgeändert. Daraus läßt sich erkennen, daß alle Formen vom stärksten bis zum schwächsten Wachstum ineinander übergehen können. Im wesentlichen wirken daher auch die gleichen Faktoren, die das Wachstum hemmen, günstig für die pulverförmige Abscheidung, nur daß hierbei auch noch das Zusammenwachsen der Körner verhindert werden muß, wozu diese Bedingungen allein nicht immer ausreichen dürften.

Als Grundlage für die Betrachtung der Metallabscheidungsvorgänge können heute die Anschauungen von M. Volmer, T. Erdey-Grúz u. a. gelten[6]). Das elektrolytische Kristallwachstum vollzieht sich in Schichten, die im Gegensatz zur Kristallbildung aus dem Dampf, wo die zweidimensionalen Keime auf den Flächenmitten entstehen, von den Stellen erhöhter Stromdichte, den Ecken und Kanten, ausgehen und sich infolge Kationenverarmung an den zuerst bevorzugten Stellen dann über die Kathodenfläche ausbreiten[7]).

Bei steigender Polarisation entstehen neue Flächenkeime, bevor die im Wachstum befindlichen Schichten voll ausgebildet sind. Die Flächen werden rauh, die Zahl der Wachstumsstellen steigt mit der Polarisation.

Da die Bildung eines neuen Keimes höhere Energie erfordert als die Anlagerung an einen bereits bestehenden, so ist das Potential, das zur Abscheidung von Metallen aufgewendet werden muß, ein Maß für den Verlauf des Abscheidungsvorganges. Alle Maßnahmen, die potentialerhöhend wirken, fördern daher die Keimbildung unter gleichzeitiger Herabsetzung des Wachstums. Die Ursache für eine Potentialerhöhung, d. h. eine Verschiebung des Abscheidungspotentials gegenüber dem Ruhepotential des Metalles, beruht entweder auf einer Verarmung des Kathodenfilmes an abscheidbaren Ionen oder auf einer Verminderung der Aktivstellen. Diese Verarmung kann durch eine Reihe von Umständen herbeigeführt werden, die einzeln oder im Zusammenwirken die Niederschlagsform beeinflussen.

Zunächst wird daher das Kristallwachstum gehemmt, wenn der Gehalt des Elektrolyten an dem abzuscheidenden Ion verringert wird. Eine solche geringe Ionenkonzentration kann durch Anwendung verdünnter Lösungen oder durch komplexe Bindung des Metalls erreicht werden. Während aber eine Verfeinerung des Niederschlags in beiden Fällen fast stets eintritt, wird der Grenzfall der Schwammbildung nur unter bestimmten Voraussetzungen erreicht, vor allem anscheinend dann, wenn die durch Kationenverarmung begünstigte Abscheidung von Wasserstoff zu einer so starken Störung führt, daß ein Einbau größerer Mengen von nichtmetallischen Fremdbestandteilen in die Gitterebene erfolgen kann. Andererseits gibt es Fälle, bei denen erst eine durch komplexe Bindung erzwungene Ionenverarmung die Abscheidung dichter Niederschläge ermöglicht, wie z. B. bei den Edelmetallen (Gold, Silber, Platin), die aus Lösungen einfacher Salze so rasch gefällt werden, daß keine zusammenhängenden Niederschläge entstehen. Daß eine dichte Abscheidung aus Lösungen komplexer Verbindungen auch bei einer Reihe unedlerer Metalle, vor allem Zink, recht gut gelingt, erscheint zuerst nicht verständlich, weil der Schwammbildung in der Regel durch wachstumsfördernde Maßnahmen, wie höhere Konzentration, höhere Temperatur usw., wirksam entgegengearbeitet werden kann. Man muß daher annehmen, daß der Abscheidungsvorgang aus bestimmten Komplexen, z. B. Zyaniden, die das Metall im Anion enthalten und bei denen die Entladung, wie es scheint, unmittelbar aus dem Komplex erfolgt, in einer heute noch nicht erforschten Weise anders verläuft als bei einfachen Salzen. Allerdings ist bekannt, daß bei großem Überschuß an Zyan die Metallabscheidung zugunsten der Wasserstoffabscheidung ausbleibt[8]). Es wäre daher bei kontinuierlicher Steigerung des Zyangehaltes auch der Fall denkbar, daß neben Wasserstoff nur wenig Metall niedergeschlagen wird, welches dann in lockerer Form ausfallen müßte. Da aber aus komplexen Salzen auch schwerlösliche nichtmetallische Bestandteile an der Kathode abgeschieden werden können[9]), so sind hier die Verhältnisse sicher nicht einfach.

Hauptvoraussetzung für Schwammbildung (mit Ausnahme des grobkristallinen), der sich die anderen Voraussetzungen meist zwanglos unterordnen, ist das Vorhandensein beträchtlicher Mengen anorganischer oder auch organischer Kolloide im Kathodenfilm, denen eine sehr bedeutende, wenn nicht entscheidende Rolle bei der pulverförmigen Metallabscheidung zukommen

[4]) Blum und Rawdon, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **44**, 397 (1927).

[5]) Billiter, Prinzipien der Galvanotechnik (Wien 1934), 103.

[6]) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 165 (1931).

[7]) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, loc. cit., S. 179.

[8]) M. le Blanc und Schick, Z. Elektrochem. **9**, 636 (1903).

[9]) Hoeing, Z. Elektrochem. **22**, 286 (1916).

dürfte. Ihre Wirkung ist sehr verschieden und heute noch wenig erforscht. In bestimmten sehr engen Konzentrationsgebieten verursachen sie eine Kornverfeinerung und ermöglichen in vielen Fällen glatte dichte Abscheidungen, doch hängt ihr Einfluß stark von ihren spezifischen Eigenschaften ab, so daß sich eine allgemein gültige Regel kaum aufstellen läßt. Die anorganischen Kolloide können in Form von Hydroxyden im Kathodenfilm selbst durch Hydrolyse entstehen, es werden aber auch organische oder anorganische Kolloide absichtlich zugesetzt. Ein charakteristisches Beispiel für den Einfluß von Kolloiden im Sinne einer Pulverabscheidung ist das Chrom, das aus reinster Chromsäure nur in schwärzlich pulvriger Form abgeschieden wird, während durch Sulfat oder andere Zusätze dichte weiße Niederschläge erhalten werden. Als Ursache der Verfestigung des Niederschlages wird die Zerstörung der hemmenden kolloiden Hydroxydschicht durch den Zusatz angenommen[10]). Die Wirkungsweise der Kolloide wurde bisher fast ausschließlich nach praktischen Gesichtspunkten und daher rein empirisch untersucht. Von den zahlreichen Erklärungen für den Wirkungsmechanismus ist die heute allgemein geltende am zwanglosesten, nach der angenommen wird, daß die Kolloide an der Kathodenoberfläche adsorbiert werden, so daß durch Blockierung der Wachstumsstellen Wachstumshemmung hervorgerufen wird[11]). Ob hierbei Adsorption vorwiegend nur an den Aktivstellen eintritt, oder ob eine gleichmäßige Deckschicht im Sinne von Machu ausgebildet wird, spielt bei diesen Überlegungen keine entscheidende Rolle. Man wird annehmen dürfen, daß die an vielen Metallen beobachtete Schwammbildung bei der Abscheidung aus einfachen Lösungen mit erhöhtem p_H oder bei starker Wasserstoffentwicklung auf mitabgeschiedene basische Verbindungen zurückzuführen ist, die ein Zusammenwachsen der Metallkristallite verhindern. Im Schrifttum finden sich zahlreiche darauf bezügliche Hinweise. Ob die vor allem bei den zugesetzten organischen Kolloiden festgestellte Verschlechterung der Abscheidung mit Überschreitung einer bestimmten Konzentration ähnlich gedeutet werden kann, ist heute noch nicht aufgeklärt.

Eine wichtige Größe bei der Metallabscheidung ist die Stromdichte, deren Erhöhung normalerweise zu einer Verfeinerung, oberhalb einer gewissen Grenzstromdichte zur pulverförmigen Ausbildung des Niederschlages führt. Beispiele für Pulverabscheidung bei höheren Stromdichten sind Silber und Kupfer[12]), beides leicht abscheidbare Metalle mit verhältnismäßig niederer Wasserstoffüberspannung. Die Wirkung der Stromdichte hängt andererseits wieder von der Gesamtkonzentration an Ionen, von der Temperatur, der Dissoziationsgeschwindigkeit u. a. m. ab. So kann auch bei niederen Stromdichten Neigung zu Schwammbildung auftreten, wenn infolge chemischer Polarisation verzögerte Entladung vorliegt, wie bei den Eisenmetallen[13]) oder Zinn[14]), die in neutralen oder schwach sauren Lösungen einfacher Salze leicht hydrolysieren, oder bei Kupfer, wo niedere Stromdichten die Bildung von Cuprosalz begünstigen, das stärker zu Hydrolyse neigt als Cuprisalz[15]). Überhaupt sind die Verhältnisse bei Metallen, die in mehr als einer Wertigkeitsstufe auftreten können, wegen der möglichen Umladungsvorgänge sehr kompliziert und folgen nicht immer den allgemeinen Regeln, was sich u. a. bei Zinn[15], [16]) sehr deutlich beobachten läßt. Niedrigere Stromdichten oder auch Verunreinigungen mit Fremdmetallen können zu einer Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung führen, was in schwach sauren Zinksulfatlösungen Schwammbildung infolge Hydrolyse bewirkt[17]). Der Verlauf der Wasserstoffüberspannung an Zink als Funktion der Stromdichte, Reinheit, Temperatur usw. wurde von Westrip[18]) näher untersucht.

Von Temperaturerhöhung und Bewegung müßte Vergröberung und Verdichtung des Niederschlages erwartet werden. Für die Bewegung, die durch Flüssigkeitsumwälzung, mechanische Rührung oder Kathodenbewegung hervorgerufen werden kann und durch Verminderung der Dichte des Kathodenfilmes der Verarmung entgegenwirkt, trifft dies wohl auch uneingeschränkt zu. Gesteigerte Temperatur hingegen kann durch Erhöhung der Ionenbeweglichkeit und Aufhebung chemischer Polarisation in dem einen, durch die Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung und

[10]) Erich Müller, Z. Elektrochem. **32**, 399, 411 (1926).

[11]) Marc, Z. physik. Chem., Abt. A **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1910); **73**, 685 (1910).

[12]) Kohlschütter und Thoropoff, Z. Elektrochem. **19**, 161 (1913).

[13]) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (Leipzig 1922), 366.

[14]) Foerster und Yamasaki, Z. Elektrochem. **17**, 361 (1911).

[15]) R. Müller, Elektrometallurgie (Wien 1932), 322.

[16]) G. Hänsel, Z. Elektrochem. **41**, 314 (1935).

[17]) Foerster und Günther, Z. Elektrochem. **5**, 20 (1898).

[18]) G. M. Westrip, J. chem. Soc. London **125**, 1112 (1924).

vermehrte Hydrolyse in dem anderen Sinne wirken, wobei allerdings der erste Einfluß meist überwiegt. Recht anschauliche experimentelle, an Kupfer ermittelte Ergebnisse liegen über die Beeinflussung der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit durch Stromdichte, Temperatur und Konzentration[19]) vor. Sie gehorchen der allgemeinen, für einfache Fälle bedingt gültigen Regel, daß hohe Stromdichten die Keimbildung, hohe Temperatur und Konzentration das Wachstum begünstigen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Schwammbildung einen Grenzfall feinkörniger Metallabscheidung darstellt, bei dem das Keimwachstum und das Verwachsen der Keime weitgehend oder völlig unterdrückt ist. Ihr Zustandekommen wird durch wachstumshemmende Faktoren gefördert. Dazu gehören niedrige Ionenkonzentration, niedrige Temperatur, hohe Stromdichte, Vermeidung von Bewegung und Gegenwart ausreichender Mengen adsorbierbarer Kolloide. Da aber neben einer Reihe weiterer veränderlicher Größen u. a. auch die Natur des Kations eine Rolle spielt, so sind die Verhältnisse alles in allem so verwickelt, daß diese einfachen Gesichtspunkte immer nur beschränkt Gültigkeit haben können. Die im vorstehenden gebrachte Übersicht, die nur einen kleinen Auszug aus den auf diesem Gebiete bekannten, z. T. sehr weit zurückliegenden Arbeiten umfaßt, sei als Ergänzung und zum besseren Verständnis den folgenden Ausführungen vorangesetzt.

In eigenen Versuchen, über die kürzlich berichtet wurde[20]), konnten bei der Darstellung von Zinkpulver einige Erkenntnisse gewonnen werden, die für die kathodische Abscheidung von Metallpulvern allgemeinere Bedeutung haben dürften. Als Elektrolyt wurde hierbei eine stark alkalische Zinkatlösung gewählt, von der seit langem bekannt ist, daß aus ihr Zink praktisch nur in Pulverform ausgefällt wird[21]). Dieses Verhalten erscheint zunächst nicht verständlich, weil das Zinkat ein Komplex ist, der das Zink im Anion enthält. Man müßte daher die gleichen Voraussetzungen für den Entladungsvorgang annehmen, wie er beispielsweise bei den Zyaniden vorliegt, aus denen bei nicht zu großem Überschuß an freiem Zyan sehr dichte, feinkörnige Niederschläge erhalten werden. Während aber die Bedingungen für einen feinkörnigen Niederschlag in beiden Fällen gegeben sind, scheint beim Zinkat erhebliche chemische Polarisation[22]) die Abscheidung besonders stark zu verzögern. Auch ist nicht erwiesen, ob aus diesem labilen, hydrolytisch leicht spaltbaren Komplex die Zinkabscheidung ebenfalls direkt aus dem komplexen Anion erfolgt. Bekanntlich neigen die Zinkate zur Selbstkomplexbildung[23]). Es wäre denkbar, daß der Entladung des Zinks ein Zerfall der Zinkationen vorausgeht, so daß neben metallischem Zink auch basische Verbindungen ausgefällt werden können, und zwar in einer so reichlichen Menge, daß sie imstande sind, die Ausbildung eines zusammenhängenden Niederschlages zu verhindern. Dies ist bei Zyaniden nicht oder nicht im gleichen Ausmaße der Fall.

Notwendige Voraussetzung für den Verlauf des Abscheidungsvorganges in dieser Form ist eine weitgehende Verarmung des Kathodenfilms an Zinkionen. Dies ließ sich in kleinen Badeinheiten, beispielsweise im Laboratoriumsversuch, ohne weiteres erreichen, wenn alle übrigen Bedingungen, wie Temperatur, Stromdichte usw. günstig gewählt wurden. Schwierigkeiten traten jedoch bei der Anwendung von Abmessungen auf, wie sie für die Durchführung eines industriellen Verfahrens eingehalten werden müssen. Abgesehen davon, daß schon die einfache Vergrößerung der Maßstäbe andere Bedingungen ergeben kann, müssen Form und Abstand der Kathoden, Ausbringung des Kathodenproduktes usw. technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten angepaßt werden. Auch bedingt die in bestimmten Grenzen erforderliche Konstanthaltung des Metallgehaltes, der meist durch Auslaugung eines oxydischen Abfallproduktes mit dem verbrauchten Elektrolyten ergänzt wird, bei einem kontinuierlich geführten Prozeß eine je nach den Stromverhältnissen mehr oder weniger starke Umwälzung der Badflüssigkeit.

In der Tat zeigten sich beim Versuchsbetrieb in einem größeren Bad mit Elektrolytumlauf Störungen, deren Aufklärung und Beseitigung erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Während bis dahin aus einem Zinkatelektrolyten noch keine zusammenhängenden Abscheidungen erhalten worden waren, traten solche nun in zunächst ganz unberechenbarer Weise an den verschiedensten Stellen der Kathode auf. Da durch Verstärkung des Umlaufs eine gewisse Besserung erzielt werden konnte, so wurde unter Annahme einer teilweisen

[19]) K. Arndt, Technische Elektrochemie (Stuttgart 1929), 370.

[20]) M. Passer und G. Hänsel, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken, Werkstoff-Sonderheft (Berlin 1940), 124.

[21]) Foerster und Günther, Z. Elektrochem. 6, 301 (1899).

[22]) O. Essin und T. Beklemyschewa, J. Techn. Chem. (russ.) 8, 143 (1937).

[23]) Foerster und Yamasaki, loc. cit., S. 363.

Oxydation des abgeschiedenen Zinkpulvers der bei langsamem Flüssigkeitsstrom bis zur Kathode gelangende Anodensauerstoff als Ursache für die feste Abscheidung vermutet. Wie sich später herausstellte, war diese Vermutung insofern richtig, als der hochströmende Sauerstoff, wenn er an die Anode gelangt, eine verfestigende Wirkung ausübt; die Annahme einer Beeinflussung des bereits abgeschiedenen Zinks war jedoch falsch. Wie im folgenden an einigen Beispielen gezeigt wird, ist die Wirkung eines aufperlenden Gases, gleichgültig welcher Art, rein mechanisch. Es wird eine Verminderung der Stärke des Kathodenfilms erzielt und dadurch die Nachlieferung von Zinkionen erleichtert, d. h. also die Verarmung und das Potentialgefälle im Kathodenfilm verringert. Auf diese Weise wird gleichzeitig der Unterschied gegenüber dem Potential der Wasserstoffabscheidung vergrößert und die Abscheidung kolloider Bestandteile zurückgedrängt. Eine mechanische Wirkung von hochperlenden Gasblasen, die an die Kathode gelangen, wurde schon früher unter anderer Voraussetzung im Zusammenhang mit der Beobachtung vermutet, daß an solchen Stellen Metallniederschläge in glänzender Form ausfallen[24]). Die Richtigkeit dieser Annahme scheint jedoch nicht ganz erwiesen zu sein. Da glänzende Stellen auch an Kratern auftreten, wo anhaftende Gasblasen eine Stagnation verursacht haben müssen, so kann die Glänzung ebensogut auf einer gegenteiligen Wirkung beruhen. Bei unseren Versuchen ließ sich eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Intensität der mechanischen Wirkung feststellen. Der Verfestigungseffekt trat nur dann ein, wenn die Bewegung in solcher Nähe der Kathode ausgelöst wurde, daß eine Beeinflussung des Kathodenfilms als wahrscheinlich gelten konnte. In diesem Falle wurde die Wirkung sowohl von hochperlenden Gasen als auch durch Aufspritzen oder scharfes Vorbeiführen von Flüssigkeit, oder durch starke mechanische Rührung in unmittelbarer Kathodennähe hervorgerufen. Bei Gasen nimmt die Verfestigung mit steigender Menge pro Zeiteinheit zu, bei Flüssigkeiten ändert sie sich in gleichem Sinne, wobei außerdem eine Abhängigkeit vom Einstrahlungswinkel und dem Abstand der Strömungsquelle von der Kathodenoberfläche beobachtet wurde. Diese Feststellungen sprechen dafür, daß mit zunehmender mechanischer Veränderung des Kathodenfilms die Begünstigung der Zinkabscheidung kontinuierlich fortschreitet, was zu einer allmählichen Veränderung der Niederschlagsform vom lockeren Pulver bis zum kompakten glatten Überzug führt.

Wenn während der Elektrolyse aus einer Glasspitze ein Gas, z. B. Luft, senkrecht auf die Kathodenoberfläche aufgeblasen wird, so ist der Verlauf der aufsteigenden Gasperlen durch einen Streifen von verfestigter Abscheidung gekennzeichnet, wie er in Fig. 1 dargestellt ist.

Fig. 1. Elektronkathode nach dem Abstoßen des Zinkpulvers. Feste Abscheidungen durch Anblasen mit Luft aus einer Glasspitze von 1 mm Öffnung mit etwa 15—20 Liter pro Stunde. Versuchsdauer $^1/_2$ Stunde.

Hierbei handelt es sich um eine Kathode aus einer Magnesiumlegierung nach dem Abstoßen des Zinkpulvers. Von diesem Elektrodenmaterial läßt sich das Zinkpulver sehr leicht und vollständig durch leichte Erschütterung während der Elektrolyse lösen[25]). Während die pulverförmigen Anteile unter Zurücklassung der blanken Kathodenoberfläche vollständig abgefallen sind, bleibt der verfestigte Teil des Niederschlages an der Kathode haften. Elektrolyt, der in scharfem Strahl parallel zur Kathodenfläche und nahe an ihr vorbeigeführt wird, ergibt die gleiche Erscheinung (Fig. 2).

Je nachdem, wie tief die nach oben gerichtete Glasspitze, aus der die Ausströmung erfolgt, eingesetzt wird, beginnt die Verfestigung in verschiedener Höhe der Kathode. Bei dem in Fig. 2

[24]) Billiter, loc. cit., S. 93.

[25]) DRP. 581013.

Fig. 2. Elektronkathode nach dem Abstoßen. Feste Abscheidung durch Elektrolytstrahl aus senkrecht nach oben gerichteter Glasspitze. Fallinie = Mitte des Elektrodenzwischenraumes. Glasspitze am Boden des Gefäßes.

gezeigten Vorgang befand sich die Spitze ca. 60 mm unterhalb des unteren Kathodenrandes, während Fig. 3 die obere Hälfte einer Kathode wiedergibt, bei der die Glasspitze mit dem unteren Kathodenrand abschnitt. Der Flüssigkeitsstrahl braucht offensichtlich eine gewisse Ausbreitungszeit, bis er auf den Kathodenfilm trifft.

Fig. 3. Elektronkathode nach dem Abstoßen. Feste Abscheidung wie bei Fig. 2. Glasspitze in der Höhe der unteren Kathodenränder.

Setzt man die Spitze genau unterhalb der Kathode an, so daß der Flüssigkeitsstrahl durch die Kathode geschnitten wird, dann ergibt sich das durchaus verständliche Verhalten, wie es in Fig. 4 dargestellt ist. Die feste Abscheidung tritt dabei in der gleichen Form auf beiden Seiten der Kathode auf. Es wurde in allen beschriebenen Fällen eine mittelständige Kathode mit zwei Außenanoden benutzt.

Fig. 4. Elektronkathode nach dem Abstoßen. Feste Abscheidung wie bei Fig. 2 und 3. Glasspitze genau in Fallinie unter der Kathode am Boden des Gefäßes.

Bei senkrechtem Auftreffen des Elektrolytstrahles auf die Kathode ist die Verfestigung erwartungsgemäß als Kreis um das in Form eines Knotens deutlich heraustretende Strömungszentrum ausgebildet, mit von innen nach außen abnehmendem Effekt.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die gleiche Eisenkathode vor und nach dem Abstoßen des Zinkpulvers. An Fig. 6 ist übrigens zu erkennen, daß von einer Eisenkathode das Zinkpulver nicht so sauber abfällt wie von einer Elektronkathode (vgl. die übrigen Figuren).

Durch mechanische Bewegung mittels Propellerrührung zeigen sich ähnliche Erscheinungen in weit schwächerem Maße; nur ein in nächster Nähe der Kathode gedrehter Propellerflügel erzeugt einen kleinen Bereich fester Abscheidung (Fig. 7). Durch Bewegung der Kathode läßt sich diese Wirkung außerordentlich steigern, wie in Versuchen mit einer gedrehten Scheibenkathode gefunden wurde[26]), bei der Schwammbildung ausblieb.

[26]) M. Passer und G. Hänsel, loc. cit., S. 125.

Fig. 5. Eisenkathode vor dem Abstoßen. Feste Abscheidung durch senkrechte Aufstrahlung von Elektrolyt aus einer Glasspitze.

Fig. 6. Eisenkathode von Fig. 5 nach dem Abstoßen.

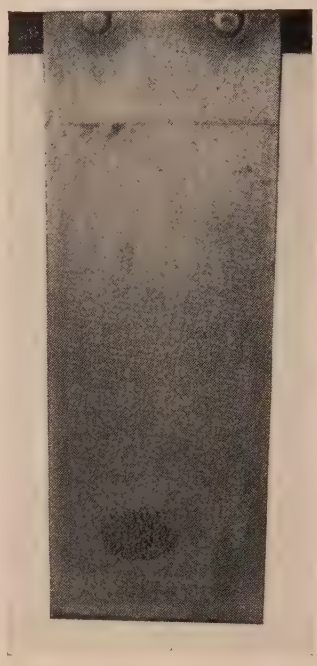
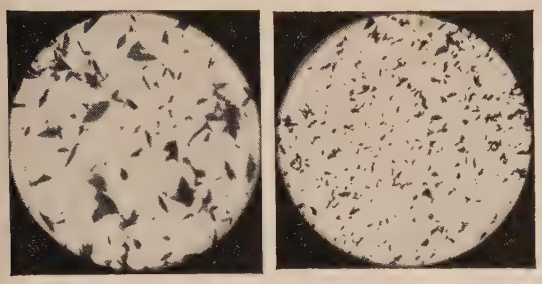


Fig. 7. Elektronkathode nach dem Abstoßen. Feste Abscheidung durch einen zwischen den Elektroden befindlichen Propellerrührer. Versuchsdauer 1 Stunde.

Eine Verfeinerung des Zinkpulverniederschlages wurde durch Abscheidung kleinerer Mengen von Fremdmetallen erzielt. Der Einfluß von edleren Fremdmetallen auf die Form des Zinkniederschlages wurde bei Untersuchungen, die auf kompakte Überzüge hinzielten, schon beachtet. Es wurde festgestellt, daß eine damit verbundene erhöhte Neigung zu Schwammbildung auf Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung zurückzuführen ist, so daß infolge Wasserstoffentwicklung eine Anreicherung von Hydroxylionen an der Kathode eintritt[27]). Auch bei anderen Metallen, z. B. Nickel, wurde ein schädlicher Einfluß von Fremdmetallen[28]), besonders Zink[29]), auf den Niederschlag gefunden. Ob diese Annahmen hier noch zur Erklärung einer zusätzlichen Verfeinerung angewendet werden dürfen, wo bereits die günstigsten Bedingungen für vermindertes Kristallwachstum von vornherein festliegen, oder ob einfach nur eine Kristallisationsstörung vorliegt, ist nicht aufgeklärt. Die auffallende Kornverfeinerung durch mitabgeschiedenes Blei ergibt sich auch aus Fig. 8.

[27]) Foerster und Günther, Z. Elektrochem. **5**, 20 (1898); **6**, 301 (1899).
[28]) R. Riedel, Z. Elektrochem. **21**, 5 (1915).
[29]) K. Wetsch, Dissertation (München 1910), vgl. Z. Elektrochem. **18**, 296 (1912).



a b

Fig. 8. a) Elektrolytzinkstaub, rein; b) Elektrolytzinkstaub mit 0,23 Proz. Pb.

Die beschriebene Wirkung, die bei Blei, weil am deutlichsten, eingehender untersucht wurde, tritt neben einer gleichzeitigen, hier nur am Rande vermerkten Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit in Säuren nur dann ein, wenn das Fremdmetall in sehr feiner Verteilung vorliegt, wie sie durch gemeinsame kathodische Abscheidung erreicht wird. Die Zugabe von Blei zum Elektrolyten erfolgte entweder in gelöster Form oder durch Verwendung zusätzlicher Bleianoden. Bei letzteren wurde die zunächst störende chemische Löslichkeit durch Zulegieren von Zinn beseitigt, welches bei Gehalten zwischen 2 und 3 Proz. einen sprunghaften Rückgang der Löslichkeit herbeiführt.

Aus dem Ergebnis von Röntgenuntersuchungen über die Korngröße der einzelnen Zinkstaubsorten, zu denen vergleichsweise auch Hüttenzinkstaub genommen wurde, darf man schließen, daß eine weitere Verminderung des Kornwachstums durch den Bleizusatz zum Elektrolyten nicht erreicht wird. Die Kristallitgröße wurde sowohl für reines als auch für bleihaltiges Zinkpulver zu 0,5 μ ermittelt, wogegen das Einzelkorn bei Hüttenzinkstaub eine durchschnittliche Größe von 10—20 μ aufwies. Wohl aber verhindert eine Bleiabscheidung offenbar die Bildung farnblattförmiger Polykristalle, wie sie sich im reinen Elektrolytzinkstaub (vgl. auch Fig. 8a) in Größen von 20 μ und darüber finden. Die Debye-Scherrer-Diagramme[30]) (stehende Präparate, Cu-K-Strahlung, Kameradurchmesser 57,3 mm) für 3 Zinkpulversorten sind in Fig. 9 wiedergegeben.

Fig. 9. a) Reiner Elektrolytzinkstaub; b) Elektrolytzinkstaub mit 0,23 Proz. Pb; c) Hüttenzinkstaub.

An den bei reinem Elektrolytzinkstaub im Gegensatz zu bleihaltigem auftretenden Interferenzpunkten ist das Vorhandensein gröberer Anteile kenntlich, während bei Hüttenzinkstaub die Auflösung der Interferenzlinien zu Einzel-

[30]) Die Röntgenuntersuchungen wurden im Zentrallaboratorium der Wernerwerke der Siemens & Halske A. G. von Herrn Dr. Bumm ausgeführt.

punkten auf überwiegend größere Einzelkristalle hindeutet.

Die übrigen für die Abscheidungsform wichtigen Veränderlichen gaben keinen Anlaß zu Schwierigkeiten. Sie wurden vor Durchführung der technischen Versuche im Laboratorium festgelegt und ließen sich in sehr weiten Grenzen verschieben, ohne daß dadurch die lockere Niederschlagsform beseitigt worden wäre. Es änderte sich nur jeweils die Korngröße im Sinne der bekannten Wirksamkeit der einzelnen Versuchsbedingungen. So wurde die Stromdichte zwischen 500 und 5000 A/qm, der Zinkgehalt zwischen 50 und 8 g/Liter, die Laugenkonzentration zwischen 150 und 250 g/Liter und die Temperatur von 10 bis 50° C variiert.

Die in diesem speziellen Elektrolyten für eine Pulverabscheidung also recht günstigen Verhältnisse sind natürlich nicht bei allen Metallen gegeben. Sie liegen schon nicht vor, wenn Zinkpulver z. B. aus sauren Lösungen gewonnen werden soll, wo Temperatur, Konzentration, Stromdichte und vor allem der p_H-Wert sehr sorgfältig aufeinander abgestimmt werden müssen. Vielleicht spielt für die lockere Form und die metallische Reinheit des Niederschlages bei der Zinkatelektrolyse auch der Umstand eine Rolle, daß das abgeschiedene Hydroxyd sich wieder leicht im Elektrolyten löst. Auch die Natur des abzuscheidenden Kations ist zu beachten, da ja nicht alle Metalle die gleiche Neigung zur pulverförmigen Niederschlagsbildung haben.

Allgemein läßt sich jedoch sagen, daß jedes aus wässeriger Lösung abscheidbare Metall auch in Pulverform gewonnen werden kann, wenn die Abscheidungsbedingungen, wozu auch das Lösungsmittel gehört, in geeigneter Weise gewählt und einander so angepaßt werden, daß sowohl das Wachstum des einzelnen Korns als auch das Verwachsen der Kristallite verhindert wird. Sind diese Bedingungen richtig ausgewählt, so müssen bei Anwendung technischer Maßstäbe und Verfahrensbedingungen noch weitere wesentliche Gesichtspunkte beachtet werden, die für die Erzeugung von Metallpulver allgemeine Bedeutung haben dürften. Da bei betrieblicher, d. h. kontinuierlicher Durchführung von Herstellungsverfahren die Metallnachlieferung meist im Kreislauf erfolgen muß, eine Flüssigkeitsbewegung daher unvermeidbar ist, so muß der Zu- und Ablauf des Elektrolyten sowie insbesondere auch der Durchfluß desselben durch das Bad in einer Weise erfolgen, daß keine Verletzung des natürlich entstehenden Kathodenfilms erfolgen kann. Anodenseitige Gasentwicklung sowie Flüssigkeitswirbel, die auch bei sehr ruhigem Umlauf in der Nähe der Oberfläche schwer vermeidbar sind, müssen durch Abmessungen und Lage der Kathoden berücksichtigt werden. Auch das in dem abgestoßenen Metallpulver stets enthaltene Gas darf keine Möglichkeit haben, an die Kathodenflächen zu gelangen. Die gleichen Gesichtspunkte gelten natürlich auch für die Ausbringung des Metallpulvers, welches ohne Entstehung von turbulenten Strömungen erfolgen muß. Durch Beachtung dieser Gesichtspunkte ließ sich im vorliegenden Falle schließlich eine absolut zuverlässige Abscheidung lockerer feinpulveriger Niederschläge über die ganze Fläche der Kathoden sicherstellen.

Zusammenfassung.

Es wird an Hand des Schrifttums eine Übersicht über das Zustandekommen schwammförmiger Kathodenniederschläge gegeben. Von eigenen bereits veröffentlichten Untersuchungen über die Abscheidung von Zinkpulver aus Zinkatlösungen wird zusammenfassend berichtet. Während im Kleinversuch die Bedingungen für eine lockere Abscheidung leicht einzuhalten sind, störten bei technischen Badabmessungen zunächst Gas- und Flüssigkeitsströmungen in Kathodennähe durch Verfestigung der Niederschläge. Aus den Maßnahmen zur Beseitigung dieser Störungen ergeben sich allgemeine Gesichtspunkte für die Erzielung lockerer Abscheidungen auch in kontinuierlichem Betrieb. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß ein Teil der Untersuchungen im Laboratorium der Anorganischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh., unter Mitwirkung der dortigen Herren durchgeführt wurde. Herrn Johannes Goesch bin ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Durcharbeitung der Literatur zu besonderem Dank verpflichtet.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik.

III. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.*)

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 23. Oktober 1941)

1. Teil.

Zur Systematik und Thermodynamik der Frittungsvorgänge.

Übersicht.

A. Definitionen, Systematik, Geschichte:

1. Systematik der in Veränderungen von festen Körpern bestehenden Reaktionsart mit einem Bestandteil. — 2. Definition und Abgrenzung des Gebietes der Frittungsvorgänge mit einer Komponente. — 3. Geschichte und Literatur der Frittungsvorgänge.

B. Zur Thermodynamik der Frittungsvorgänge:

4. Thermochemie. — 5. Chemische Affinität. — 6. Zur Komplexchemie der Frittungsvorgänge. — 7. Ist das thermodynamisch festgelegte Reaktionsziel der Frittungsvorgänge der Einkristall oder ein bestimmter disperser Zustand?

Die vorliegende Mitteilung bringt in drei Teilen einen zusammenfassenden Bericht über unsere derzeitigen Kenntnisse des Frittungsverlaufes innerhalb chemisch einheitlicher Pulver. Hierbei werden auch im größeren Umfang neue Tatsachen und Theorien erstmalig mitgeteilt, die denn auch naturgemäß eine ausführliche Behandlung erfahren. Besonderer Wert ist darauf gelegt, die von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Methoden erhaltenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse in einer vergleichbaren Form zur Darstellung zu bringen und so die im Schrifttum weitverstreuten, von den verschiedensten Gesichtspunkten aus und in den verschiedensten Zusammenhängen ausgeführten Untersuchungen einem gemeinsamen, einheitlichen Gebäude nutzbar zu machen.

Die Definition des hier als „Frittungsvorgang" bezeichneten Prozesses und seine Abgrenzung gegen benachbarte chemische Reaktion ist im Abschnitt 2 gegeben. Vorerst erscheint es uns notwendig, die Stellung dieses chemischen Vorganges innerhalb der Systematik der chemischen Reaktionsarten und die sich daraus ergebenden Beziehungen und Abgrenzungen klarzustellen.

1. Die Systematik der in Veränderungen von festen Körpern bestehenden Reaktionsart mit *einem* Bestandteil.

Im Rahmen der Mitteilung über die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik wurde auch eine kurze Übersicht über die Spielarten der Reaktionsart

A starr (Zustand x) → A starr (Zustand y)

gegeben [Hüttig (41), S. 261]. Diese Reaktionsart umfaßt also diejenigen Vorgänge, bei welchen ein aus einem einzigen Bestandteil aufgebauter fester Körper sich aus einem Zustand x in einen anderen Zustand y wandelt. Der Übergang von Diamant in Graphit oder die Zerpulverung eines kristallisierten Stoffes oder die Temperaturänderung eines chemisch einheitlichen festen Körpers sind drei willkürlich herausgegriffene Beispiele für diese Reaktionsart.

Es sind also innerhalb dieser Reaktionsart Vorgangstypen zusammengefaßt, welche sich von den als chemische Vorgänge angesprochenen Modifikationsumwandlungen erstrecken bis zu den als rein physikalisch zu bezeichnenden Vorgängen einer einfachen Änderung in der Temperatur oder in dem mechanischen Kraftfeld. Da sich die so bezeichnete Reihe von Vorgangstypen als ein Kontinuum darstellt, welches sich von den Modifikationsumwandlungen niederer Ordnung über diejenigen höherer und unendlichster Ordnung zu den rein physikalischen Zustandsänderungen erstreckt, so begrüßen wir es, daß unsere Systematik alle diese Vorgangstypen ohne irgendwelche widernatürliche Grenzziehungen zu einer einzigen Reaktionsart vereinigt.

Der historische Entwicklungsgang, der sich bis in unsere Tage in beherrschender Weise auswirkt, liegt allerdings etwas anders. Zur theoretischen Bewältigung der Modifikationsumwandlungen wurden diese vor allem von dem Gesichts-

*) I. „Historische Grundlagen", Kolloid-Z. **94**, 137 (1941). II. „Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik", Kolloid-Z. **94**, 258 (1941). III. Die vorliegende Mitteilung ist in konzentrierter Form vorgetragen worden auf der Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft Dresden, Juni 1941. Die Diskussion darüber ist in der Kolloid-Z. **96**, 230 (1941) aufgenommen.

punkt chemischer Isomerieerscheinungen betrachtet. Andererseits erstanden die viel älteren Gebiete, wie etwa die Lehre von der mechanischen Festigkeit auf einem völlig anderen, der Chemie überhaupt fremden Boden. Eine enge grundlegende Verknüpfung zwischen der chemischen Affinitätslehre und der physikalischen Wärmelehre besteht seit van't Hoff. Die Erkenntnis der Identität zwischen chemischen Affinitätskräften und Kohäsions- bzw. Adhäsionskräften ist erst seit der Aufklärung von Kristallgitterstrukturen mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu einem fruchtbaren Prinzip geworden. Eine Systematik der chemischen Vorgänge kann nur dann Hoffnung auf allgemeinere Anwendbarkeit haben, wenn sie die Kräfte der chemischen Affinität sowie diejenigen der Kohäsion und Adhäsion, wie übrigens auch die katalytisch wirksamen Kräfte als untereinander wesensgleich anerkennt und nach diesem Grundsatz in der Systematik behandelt. Die Festigkeitslehre ist ebenso wie die Lehre von den Katalysatoren ein Teil der Chemie. Diesem Grundsatz ist auch bei der nachfolgenden Aufstellung von den zu der vorliegenden Reaktionsart gehörenden Spielarten Rechnung getragen worden.

Es scheint, daß die Zurückführung der Begriffe der „konventionellen" mechanischen Festigkeitslehre auf eine „rationelle" Begriffsetzung, d. h. auf die in und zwischen den Kristallgittern wirksamen Kräfte, sich schwieriger gestaltet, als die ebenfalls nicht einfache Ableitung der klassischen chemischen Erfahrungen aus dem gleichen rationellen Prinzip. Die älteren Arbeiten, welche sich um die gemeinsame Kausalität von chemischen und mechanischen Eigenschaften bemühen, sind in die Lehrbücher übergegangen [vgl. z. B. Sauerwald (4), insbesondere S. 89ff., Schmid und Boas (12), Houwink (18)]. Aus der großen Zahl der neueren Arbeiten seien die folgenden herausgegriffen: Über Kristallkohäsion [Smekal (6, 17)], Probleme der technischen Festigkeit [Orowan (7)], Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Kristallstruktur [Caswell (8)], Dipolmoment und Kohäsion [van Arkel (11)], theoretische Festigkeit der Stoffe [Bragg (13)], Beziehungen zwischen Schmelzen und Festigkeit [Jeffreys (14), Fürth 29)], Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und elastischen Eigenschaften [Kuhn (19)], van der Waals'sche Kräfte, Coulomb'sche Kräfte und Zerreißfestigkeit [Beischer (22)] und Maxwellsche Gleichung und Verformung [Holzmüller und Jenckel (24)]. Eine Zusammenfassung über die Mechanik fester Körper gibt Pöschl (43, 16) und über plastische Eigenschaften und deren atomistische Theorien Kochendörfer (45), Masing (32), Rehbinder (42).

Die vorangehend aufgestellten Richtlinien führen zweckmäßigerweise zu einer Unterteilung der hier betrachteten Reaktionsart

A starr (Zustand x) → A starr (Zustand y)

in die folgenden Spielarten:

α) Vorgänge, welche in einem ungerichteten homogenen Kraftfeld stattfinden:

Spielart a): Modifikationsumwandlungen, in deren Verlauf zwei Phasen, nämlich diejenige des reagierenden und diejenige des entstehenden Zustandes vorliegen. Wir wollen einstweilen auch noch die Reaktionsabläufe dazu rechnen, bei welchen eine oder auch mehrere Zwischenphasen auftreten; wir erweitern also diese Spielartbezeichnung auch auf diejenigen Reaktionsabläufe, bei welchen die der Reaktion zugeführte feste Modifikation x zunächst in eine Phase z übergeht, die sich dann ihrerseits in die feste Modifikation y als Reaktionsziel wandelt. Die Zwischenphase z kann fest sein, wie z. B. bei dem Vorgang α-$Zn(OH)_2 \rightarrow \beta$-$\gamma$-$\delta$-$Zn(OH)_2 \rightarrow \varepsilon$-$Zn(OH)_2$ [vgl. Fricke (21)], sie kann flüssig sein, wie z. B. bei dem Vorgang Schwefel tetragonal → Schwefel flüssig-b → Schwefel monoklin [Linck und Korinth (2)], sie kann schließlich auch gasförmig sein, wie z. B. bei dem Übergang der roten Modifikation des Quecksilber II-jodids in die gelbe auf dem Weg über eine Sublimation. Das wesentliche Merkmal dieser Spielart bleibt immer die Ausbildung von Phasengrenzflächen zwischen vergehenden und entstehenden Modifikationen.

Spielart b): Modifikationsumwandlungen, in deren Verlauf die reagierende feste Modifikation durch ein Kontinuum von Zwischenzuständen in die unter den gegebenen Verhältnissen stabilere Modifikation übergeht. (5) [Tammann, S. 69f] bezeichnet diese Vorgänge als „Abnorme Umwandlungen" und gibt Beispiele und Erklärungen.

Spielart c): Veränderungen eines festen stabilen Körpers, welche dieser bei einer homogenen Veränderung in der energetischen Charakteristik seiner Umgebung erleidet, ohne daß diese Vorgänge in dem festen Körper als Modifikationsumwandlungen (vgl. a und b) bezeichnet werden können. Es handelt sich also hier um diejenigen Zustandsänderungen, welche als rein physikalische angesprochen werden und beispielsweise bestehen in einer Veränderung der Temperatur oder eines allseitig gleichmäßig wirkenden Druckes, wie es

der Fall ist, wenn der Druck durch Vermittlung einer den festen Körper allseitig umgebenden Flüssigkeit ausgeübt wird, oder Veränderungen in dem elektrischen, magnetischen bzw. optischen Feld [vgl. die Abhandlungsreihe von Hedvall und Mitarbeiter über Photoaktivität (35)] u. a. m.

β) Vorgänge, welche durch ein gerichtetes homogenes Kraftfeld bewirkt werden. Hier kommt einstweilen praktisch nur die Besprechung gerichteter mechanischer Kräfte in Betracht. Im allgemeinsten Fall wird bei den durch die Wirkung mechanischer Kräfte hervorgerufenen Zuständen die Aufeinanderfolge der folgenden Zwischenzustände zu unterscheiden sein: elastische Verformungen, plastische Verformungen und der Zustand nach erfolgtem Bruch als endgültiges Reaktionsziel. Das Schema der hier unter β zusammengefaßten Spielarten ist so geartet, daß eine durch den festen Körper hindurchgehende Ebene festgehalten wird und die einzelnen hierher gehörenden Spielarten sich durch den Winkel, den die Richtung der wirkenden Kraft gegen diese Ebene einschließt, unterscheiden. Das Kraftfeld ist homogen, d. h. die auf die Ebene einwirkende Kraft ist, bezogen auf 1 qcm, überall die gleiche. Es ergeben sich die folgenden charakteristischen Fälle:

Spielart d): Die Zugvorgänge, bei welchen die Kraft senkrecht hinweg von der festgehaltenen Ebene wirkt, wie dies z. B. bei dem Ziehen oder Recken eines an dem einen Ende festgehaltenen Stabes der Fall ist [vgl. z. B. Jenckel und Lagally (23), Wood und Smith (33), Osgood (27) u. v. a.]. Der hier abschließende Vorgang des Zerreißens besteht ebenso wie der chemische Zersetzungsvorgang in einem Lösen chemischer Bindungen, so daß hier eine besonders nahe Beziehung zu der eigentlichen chemischen Affinitätslehre besteht. Es ist für komplikationsfreie Fälle grundsätzlich denkbar, die Festigkeit der chemischen Bindung in der Zerreißmaschine zu bestimmen.

Spielart e): Die Druckvorgänge, bei welchen die Kraft senkrecht in der Richtung zu der festgehaltenen Ebene wirkt.

Spielart f): Die Abschervorgänge, bei welchen die Kraft in einer bestimmten Richtung parallel zur festgehaltenen Ebene wirkt (Knicken). Ein ausgezeichneter Sonderfall liegt dann vor, wenn der feste Körper aus einem Einkristall besteht und die festgehaltene Ebene eine Netzebene ist, längs der eine Gleitung (Translation) möglich ist.

γ) Vorgänge, welche durch ein überall in der gleichen Richtung wirksames, jedoch inhomogenes Kraftfeld verursacht werden. Es ist demnach hier zwar die Richtung aller Kräfte die gleiche, die Größe wird aber in den verschiedenen Angriffspunkten verschieden sein. Charakteristische Grenzfälle ergeben sich bei solchen Anordnungen, bei denen die Kraft an gewissen Oberflächenteilen homogen, an anderen aber gar nicht wirksam ist. Hier wird man die Möglichkeiten zweckmäßig nach der Form und Größe der der Kraftwirkung ausgesetzten Oberfläche ordnen: Die von der Kraftwirkung erfaßte Oberfläche des festen Körpers kann größenordnungsmäßig der Gesamtfläche gleich sein, oder sie kann vorwiegend linear oder schließlich angesichts einer allseitig geringen Ausdehnung als näherungsweise punktförmig betrachtet werden. In Kombination mit den Spielarten der Gruppe β (Ziehen, Drücken, Abscheren) ergeben sich insgesamt 9 Kombinationen. Wir begnügen uns, sie in drei Spielarten zusammenzufassen. Sie sind nur sinnvoll bei nicht völlig idealen festen Stoffen.

Spielart g): Zugvorgänge bei ungleicher Querschnittsbelastung.

Spielart h): Druckvorgänge bei ungleicher Querschnittsbelastung, insbesondere auch Schneiden (Sägen) und Stechen (Lochen) unter Druck.

Spielart i): Abschervorgänge bei ungleicher Kraftverteilung, insbesondere auch Schneiden (Hobeln) und Stechen parallel zur festgehaltenen Fläche, Ritzen.

Zu der Gruppe γ müssen auch noch gerechnet werden

Die Spielart j), die Reibungsvorgänge, also die Vorgänge, welche sich auf einem in einer ebenen Oberfläche liegenden Oberflächenteil abspielen, wenn die ebene Oberfläche eines aus dem gleichen Material bestehenden festen Körpers unter einem auf dieselbe senkrecht wirkenden Druck längs der ebenen Oberfläche des ersten Körpers gleitet. Wenn auch für die gegenseitige Wirkung der aufeinander gleitenden Körper meist deren Festigkeitseigenschaften und nicht deren gegenseitige individuelle chemische Einwirkung maßgebend sein wird, so kann doch auch die letztere in entscheidender Weise beteiligt sein [Hammer und Martin (34); Bowden und Hughes (20); Holm und Kirschstein (15); Derjaguin (9)]. Diese letztere Art von Erscheinungen stellt sogar einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit zwischen festen Stoffen dar. Deshalb erfordert die Einordnung der Reibungsvorgänge in die vorliegende Reaktionsart die Einschränkung auf Gleitvorgänge zwischen chemisch identischen Körpern oder zumindest zwischen solchen Syste-

men, bei welchen der gegenseitige individuelle chemische Einfluß vernachlässigt werden kann. — Ein Grenzfall der Reibungsvorgänge ist die vorangehend unter Spielart f) gekennzeichnete Gleitung; unter idealen Bedingungen kann die Gesamtenergiebilanz für diesen Vorgang Null sein; es liegt dann hier lediglich ein Transport innerhalb der gleichen Potentialfläche vor. Im allgemeinen (z. B. bei dem Feilen) wird jedoch der Reibungsvorgang begleitet sein von dem endothermen Prozeß des Abreibens (Abbröckelns) kleiner Partikelchen von der Oberfläche und eines teilweisen Überganges der zur Gleitung aufgewendeten Energie in Wärme; da der letztere Anteil wohl stets überwiegt, geht auch der gesamte Reibungsvorgang wohl immer unter Wärmeentwicklung vor sich.

δ) Die Vorgänge, welche durch ein an verschiedenen Orten in verschiedener Richtung wirkendes Kraftfeld herbeigeführt werden, wollen wir einstweilen als

Spielart k) zusammenfassen. Es sind dies beispielsweise die Zustandsänderungen, welche ein Körper bei Beanspruchung auf Torsionsfestigkeit, auf gewisse Arten von Biegungsfestigkeit u. a. m. erleidet. Auch eine gewisse Art des Bohrens ist hierher zu zählen.

ε) Die Vorgänge, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Bestimmungsstücke der Kräfte mit der Zeit periodische oder auch aperiodische Veränderungen erfahren, wollen wir als

Spielart l) zusammenfassen, Hämmern, Prägen, Walzen, Aufspalten, Bohren, Drechseln, Drehen, Gewindeschneiden, Kneten, Zermahlen sowie die Vorgänge bei der Prüfung auf Brinellhärte gehören hierher. Für die durch zeitlich-periodisch veränderte Beanspruchung hervorgerufenen Zustandsänderungen wird häufig die Bezeichnung „Ermüdung" gebraucht [Sachs (26, 39), Spencer und Marshall (25); über die Beziehungen zwischen Ritzhärte und Druckhärte: Ehrenberg (38); Korrosionshärte: Eppler (36)].

Wir haben hier bei der Aufstellung der Systematik der chemischen Reaktionsarten die Betrachtung auf solche Fälle eingeschränkt, welche sich bei konstanter Temperatur, Druck, Spannung usw. abspielen [Hüttig (41), S. 260]. Die Spielart l mit ihrem zeitlich veränderlichen Kraftfeld liegt demnach bereits jenseits der Grenzen dieser Systematik. Hingegen umfaßt die nachfolgende Gruppe φ) gerade von den Chemikern sehr vielseitig und eingehend untersuchte Vorgänge.

φ) Die Vorgänge, welche sich nach dem Aufhören der Wirkung der gerichteten mechanischen Kräfte [vgl. Spielarten d) bis l)] einstellen. Die Zustandsänderungen, welche ein fester Körper infolge einer Beanspruchung durch die Wirkung mechanischer Kräfte erleidet, läßt sich thermodynamisch als eine Vermehrung des Gehaltes an freier Energie (= „Aktivierung") kennzeichnen. Hört die Wirkung der mechanischen Kräfte auf, so muß der aktivierte Körper mit seiner dem Mehrgehalt an freier Energie entsprechenden Affinität wieder in den Zustand übergehen, den er vor seiner mechanischen Beanspruchung hatte. Im Verlaufe der mechanischen Beanspruchung folgt dem Zustande der elastischen Deformation die plastische Deformation, der als Endziel der Bruch folgt. Der Weg ist stets der gleiche, und zwar auch dann, wenn er nicht bis zum Endziel (also dem Bruch) durchschritten wird, sondern irgendwo in einem der Zwischenzustände (z. B. der plastischen Deformation) stecken bleibt. Völlig anders ist die Sachlage, wenn nach aufgehobener mechanischer Beanspruchung der Weg wieder zurück zu dem ursprünglichen Ausgangszustand beschritten wird. Es ist wohl so, daß auch bei dieser Rückbildung schließlich grundsätzlich der gleiche — nämlich der stabile — Zustand erreicht wird. Indessen ist es so, daß keineswegs etwa der gebrochene Körper sich wieder über den Zustand der plastischen und dann der elastischen Deformation in den Anfangszustand zurückwandelt, sondern der Weg der Rückbildung ist völlig verschieden je nach dem Grade der Deformation, welche bei der Wirkung der mechanischen Kräfte erreicht wurde. Was also sich bei der Betrachtung der Zustandsänderungen infolge mechanischer Beanspruchungen erübrigt hat, nämlich eine Aufteilung nach dem Grade der Beanspruchung, ist für die Betrachtung der rückläufigen Vorgänge eine Notwendigkeit geworden. Wir wollen daher innerhalb der Gruppe der Erholungserscheinungen von einer mechanischen Beanspruchung die folgenden Spielarten unterscheiden:

Spielart m): Rückgang eines elastisch beanspruchten festen Körpers nach Aufhebung der Beanspruchung in seinen ursprünglichen stabilen Zustand.

Spielart n): Rückgang eines plastisch deformierten festen Körpers in den ursprünglichen stabilen Zustand auf dem Wege der Rekristallisation und der sonstigen Erholungserscheinungen. Die Vorgänge der Rekristallisation sind in sehr umfangreicher Weise untersucht worden und haben namentlich in den Lehr- und Handbüchern

der Metallkunde eine eingehende Behandlung erfahren [Tammann (5, 4), Masing (28), Sauerwald (3), Czochralski (1)]. Von neuen Originalarbeiten seien genannt: Masing und Long (30), H. G. Müller (10), Mc Kimm (37), Dehlinger (40), Schwalbe und Eilender.

Spielart o): Rückgang eines mechanisch (oder mit anderen Mitteln) zerteilten festen Körpers in den ursprünglich stabilen Zustand auf dem Wege des Frittens ohne oder mit allseitigem oder gerichtetem Druck [bezüglich der Metallurgie des Schweißens vgl. Henry und Claussen (31)].

Die vorliegende Mitteilung bemüht sich, eine zusammenfassende Darstellung der Frittungsvorgänge bei einem möglichst komplikationsfreien Ablauf zu geben.

Schrifttum zu Abschnitt 1.*)

1. 1924 J. Czochralski, Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis (Berlin 1924).
2. 28. II. 6 G. Linck und E. Korinth, Z. anorg. allg. Chem. **171**, 312 (1928).
3. 29. II. 1213 F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde (Berlin 1929).
4. 31. II. 3186 G. Tammann, Z. Elektrochem. **37**, 429 (1931).
5. 32. II. 441 G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde, 4. Auflage (Leipzig 1932).
6. 33. II. 2937 A. Smekal, Physik. Z. **34**, 633 (1933).
7. 33. II. 3383 E. Orowan, Z. Physik **82**, 235 (1933).
8. 34. I. 341 A. E. Caswell, Physic. Rev. **44**, 2, 320 (1933).
9. 34. II. 3587 B. Derjaguin, Z. Physik **88**, 661 (1934).
10. 35. I. 351 H. G. Müller, Physik. Z. **35**, 646 (1934).
11. 35. I. 1186 A. E. van Arkel, Trans. Faraday Soc. **30**, 698 (1934).
12. 35. I. 2940 E. Schmid und W. Boas, Kristallplastizität mit besonderer Berücksichtigung der Metalle (Berlin 1935).
13. 35. II. 2331 W. Bragg, Sci. Monthly **41**, 111 (1935).
14. 36. I. 2886 H. Jeffreys, Philos. Mag. J. Sci. **19**, 840 (1935).
15. 36. I. 4884 R. Holm u. B. Kirschstein, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **15** (1), 122 (1936).
16. 37. I. 285 T. Pöschl, Physik regelm. Ber. **4**, 131 (1936).
17. 37. I. 3447 A. Smekal, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 106 (1936).
18. 1938 R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).
19. 39. I. 64 W. Kuhn, Kautschuk **14**, 182 (1938).
20. 39. I. 2139 F. P. Bowden und T. P. Hughes, Nature **142**, 1039 (1938).
21. 39. II. 786 R. Fricke, Angew. Chem. **51**, 863 (1938).
22. 40. I. 679 D. Beischer, Kolloid-Z. **89**, 214 (1939).
23. 40. I. 3069 E. Jenckel und P. Lagally, Z. Elektrochem. **46**, 186 (1940).
24. 40. II. 987 W. Holzmüller und E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **186**, 359 (1940).
25. 40. II. 3152 R. G. Spencer und J. W. Marshall, Physic. Rev. **57**, 1085.
26. 40. II. 3255 G. Sachs, Iron Age **109**, 25 (1940).
27. 40. II. 3308 W. R. Osgood, J. appl. Mechan. **7**, 61 (1940).
28. 41. I. 747 G. Masing, Grundlagen der Metallkunde (Berlin 1940).
29. 41. I. 1131 R. Fürth, Nature (London) **145**, 741 (1940).
30. 41. I. 1134 G. Masing und P.-Y. Long, Z. Metallkunde **32**, 217 (1940).
31. 41. I. 1350 O. H. Henry und G. E. Claussen, Weld. J. **19**, 285 (1940).
32. 41. I. 1519 G. Masing, Handbuch der Metallphysik (Leipzig 1940).
33. 41. I. 1921 W. A. Wood und S. L. Smith, Nature (London) **146**, 400 (1940).
34. 41. I. 1927 G. W. Hammar und G. Martin, Science [New York] [NS] **90**, 179 (1939).
35. 41. I. 2627 J. A. Hedvall, G. Borgström und G. Cohn, Kolloid-Z. **94**, 57 (1941).
36. 41. I. 2772 W. F. Eppler, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1941**, 1.
37. 41. I. 3134 P. J. Mc Kimm, Steel **107**, Nr. 14, 44; **15**, 46; **16**, 139 (1940).
38. 41. I. 3190 W. Ehrenberg, Z. Metallkunde **33**, 23 (1941).
39. 41. I. 3283 G. Sachs, Iron Age **146**, 36 (1940).
40. 41. I. 3340 U. Dehlinger, Z. Metallkunde **33**, 16 (1941).
41. 41. II. 2 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 258 (1941).
42. 41. II. 516 P. A. Rehbinder, Mitt. Akad. Wiss. UdSSR. **10**, Nr. 8/9, 5 (1940).
43. 41. II. 1247 T. Pöschl, Physik. regelm. Ber. **9**, 41 (1941).
44. 1941 J. A. Hedvall, G. Borgström und G. Cohn, Kolloid-Z. **94**, 57 (1941).
45. 1941 A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen (Berlin 1941).

*) Anschließend an die Schrifttums-Nummer im Text ist hier und in den Literaturübersichten der folgenden Abschnitte die Stelle des Chem. Zbl. angegeben, an welcher über die Arbeit berichtet wird.

2. Definition und Abgrenzung des Gebietes der Frittungsvorgänge mit *einer* Komponente.

Wenn ein aus kleinen festen Teilchen bestehendes Pulver auf höheren Temperaturen gehalten wird, so backen die einzelnen Teilchen zusammen, und das Pulver kann schließlich in einen mehr oder minder porösen, fest zusammenhängenden Körper übergehen. Wir wollen von jetzt ab in Übereinstimmung mit anderen Forschern solche Vorgänge als „Frittungsvorgänge" bezeichnen, wenn sie ausschließlich in Wechselwirkungen zwischen festen Teilchen be-

stehen und irgendwelche Schmelz- oder Sublimationsvorgänge hierbei nicht stattfinden [Sauerwald und Jaenichen (1), Cassirer-Bánó und Hedvall (7)]. Die Bezeichnung „Sintervorgänge" soll nur dort Anwendung finden, wo im Verlaufe eines solchen Vorganges ein teilweises Schmelzen eintritt.

In der vorliegenden Mitteilung werden ausschließlich Frittungsvorgänge innerhalb solcher Pulver betrachtet, welche im Verlaufe des ganzen Vorganges chemisch einheitlich sind, also aus einer einzigen Komponente bestehen. So gehört also beispielsweise hierher das Zusammenbacken eines Pulvers, bestehend aus Kupfer oder Korund, vorausgesetzt, daß die Temperatur der Erhitzung niemals über den Schmelzpunkt anstieg. Es gehören hierher keinesfalls die Betrachtungen von Pulvergemischen, wie etwa eines solchen bestehend aus einem Gemenge von Kupfer und Zinn.

Um eine klare Abgrenzung dieses Gebietes zu bewerkstelligen, müssen noch weitere einschränkende Vereinbarungen getroffen werden. Das als Ausgangsmaterial betrachtete Pulver soll zwar aus kleinen Partikelchen bestehen, welche aber ansonsten — beispielsweise infolge von Gitterbaufehlern oder Gitterdeformationen — nicht „aktiviert" sind. Für sich allein betrachtet, also außerhalb der Berührung mit Nachbarteilchen, muß ein solches Partikelchen ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindlicher Kristallit sein, der für sich allein auch im Verlaufe längerer Zeiträume keine Veränderungen, also kein Eigenleben aufweist. Ein Kristallit mit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Gitterbaufehlern, wie er z. B. als Metallkristallit bei der bei nicht zu hohen Temperaturen durchgeführten Reduktion des Metalloxyds entsteht, ist ein für den betreffenden Reduktionsvorgang charakteristischer Zwischenzustand. Würde man also solche aktive, d. h. nicht zu Ende reagierte Gebilde bei der vorliegenden Betrachtung als Ausgangsmaterial zulassen, so würde es sich um Einbeziehung von Reaktionsabläufen handeln, welche sehr verschiedenartigen Sippen und Klassen angehören und die hier angestrebte Beschränkung auf den möglichst einfachen Fundamentalverlauf stören würden.

Aus ähnlichen Gründen soll hier auch die Betrachtung solcher Frittungsvorgänge ausgeschieden werden, bei welchen das Ausgangsmaterial infolge seiner vorangegangenen Aggregats- oder Modifikationsumwandlungen auch andere als auf einem höheren Dispersitätsgrad beruhende aktive Zustände aufweist. In dieser Richtung muß die Kritik einsetzen, wenn das als Ausgangsmaterial verwendete Pulver durch Kondensation aus der Gasphase oder durch Erstarren einer fein zerspritzten Flüssigkeit entstanden ist. Das gleiche gilt aber auch in bezug auf ein Pulver, das durch mechanische Zerkleinerung und sonstige vorangegangene mechanische Beanspruchung entstanden ist. Insbesondere wird man bei dem Zerreiben eines festen Stoffes damit rechnen müssen, daß außer der Zerkleinerung (Erhöhung des Dispersitätsgrades) auch Aktivierungen infolge von Gitterdeformationen und Gefügeänderungen auftreten [Tammann und Jenckel (2), Hüttig und Kantor (3) u. a. m.].

Von einem ähnlichen Gesichtspunkt geleitet muß bei den Klassifikationen (Einordnung in bestimmte Reaktionsarten) auch zu den mit einem Preßdruck arbeitenden Verfahren eine klare Stellung eingenommen werden. Von einem hohen technischen Interesse sind gerade diejenigen Frittungsvorgänge, bei welchen das Pulver vor oder während der Erhitzung einem Preßdruck ausgesetzt wird. Dadurch werden im allgemeinen aber nicht nur die benachbarten Kristallite näher aneinander gerückt und die Berührungsoberfläche vergrößert, sondern es wird auch eine elastische oder plastische Deformation der Einzelkristallite bewirkt. Die letzteren Zustände können während des Frittens zusätzliche und neuartige Erscheinungen auslösen, so daß es uns zweckmäßig erscheint, die unter einem Preßdruck begonnenen oder verlaufenden Frittungsvorgänge als eine gesonderte Spielart abzugrenzen. Der Schwerpunkt der nachfolgenden Darlegungen soll bei den ungepreßten Pulvern verbleiben, die Beobachtungen an gepreßten Pulvern sollen jedoch sehr ausgiebig herangezogen werden, namentlich dort, wo dies der Aufklärung des Mechanismuses und der Gesetzmäßigkeiten der Frittungsvorgänge förderlich ist.

Sollen die reinen, durch keinen anderen Reaktionstypus überlagerten Frittungsvorgänge zur Beobachtung gelangen, so ist es ferner notwendig, den Gegenstand und die Umstände so zu wählen, daß keinerlei Modifikationsumwandlungen stattfinden.

Es ist experimentell sehr schwierig, die Bedingungen einzuhalten, unter welchen der vorangehend begrifflich abgegrenzte Frittungsverlauf den gewünschten einfachen und komplikationsfreien Gang nimmt. Die in dieser Hinsicht störenden und vielfach nicht zu vernachlässigenden Einflüsse sind vor allem die folgenden:

a) Beimengungen (Verunreinigungen) des untersuchten Pulvers, welche seinen Charakter

als Einkomponentensystem gefährden. Hierbei sind die nichtflüchtigen festen Verunreinigungen eher zu vermeiden, als die gas- und dampfförmigen Bestandteile, welche das Ausgangsmaterial im Verlaufe seiner Vorgeschichte sorbiert hat. So können die Metallpulver, welche durch Reduktion oder in einer anderen Weise innerhalb einer Gasatmosphäre entstanden sind, größere Mengen dieses Gases addieren [Grube und Schlecht (5), insbesondere Fig. 10] und die Metalloxyde neigen zu einer raschen und intensiven Adsorption, insbesondere von Wasserdampf und Kohlendioxyd (Breuer, Dissertation Prag 1941, Abschnitt 17). Diese Fremdbestandteile werden erst bei solchen Temperaturen an das Vakuum abgegeben, bei denen der Verlauf der Frittung von ihnen bereits in maßgeblicher Weise beeinflußt wurde und durch die nach ihrer Abgabe zurückbleibenden aktivierten Stellen auch weiterhin beeinflußt wird. Namentlich die bereits bei tieferen Temperaturen einsetzenden Veränderungen der Oberflächeneigenschaften können durch diese unwillkommenen Begleitumstände in entscheidender Weise bestimmt werden. Dieser Übelstand ließe sich nur dadurch bannen, daß bereits die Herstellung des Pulvers und alle darauf folgenden Frittungsvorgänge und deren Untersuchung in einem ununterbrochenen Vakuum bewerkstelligt werden — eine experimentell so schwierige Aufgabe, daß sich bis jetzt niemand an sie herangewagt hat.

b) Eine weitere Schwierigkeit bedeutet die Schaffung eines pulverförmigen Ausgangsmaterials, das sich von dem stabilen Zustand lediglich durch den höheren Dispersitätsgrad, aber durch keine anderen wie auch immer gearteten Aktivitätsunterschiede auszeichnet (vgl. oben). Als solche unerwünschte Aktivitätszustände müssen auch gewisse morphologische Eigentümlichkeiten der Einzelteilchen mancher Pulver angesehen werden. Um die Herstellung von Pulvern, deren Teilchen nur aus gesunden Einkriställchen bestehen, bemühten sich Sauerwald und Holub [(4), S. 751] auf dem Wege über das Schmelzen und Wiedererstarren eines in Magnesiumoxyd fein verteilten Kupferpulvers [vgl. auch Westphal (6), über ein Verfahren zur verformungsfreien Zerteilung von Metalleinkristallen].

c) Schließlich scheint auch die Frage gerechtfertigt, ob angesichts der Schwere der Einzelteilchen die gegenseitige Druckeinwirkung auch bei den lose geschütteten Pulvern ausreichend ausgeschaltet ist.

Es wird selbstverständlich das Bestreben eines jeden Experimentators sein, die unerwünschten Einflüsse möglichst weitgehend fern zu halten. Tatsächlich konnte dies aber — namentlich in bezug auf die vorangehend unter a) und b) bezeichneten Schwierigkeiten — meist nur recht mangelhaft erfolgen. Es verbleibt daher in mancher Beziehung nur der Weg durch eine Kritik des beobachteten Gesamtverlaufes die unerwünschten Einflüsse zu eliminieren und zu einem Bild über den eigentlichen einfachen Verlauf zu gelangen.

Schrifttum zu Abschnitt 2.

1. 25. I. 1474 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **31**, 18 (1925).
2. 30. II. 3236 G. Tammann und E. Jenckel, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 245 (1930).
3. 31. II. 3449 G. F. Hüttig und M. Kantor, Z. analyt. Chem. **86**, 95 (1931).
4. 33. II. 3084 F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
5. 38. II. 1478 G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938).
6. 39. I. 1726 P. Westphal, Metallwirtschaft **17**, 1164 (1938).
7. 39. I. 3447 S. Cassirer-Bánó und J. A. Hedvall, Z. Metallkunde **31**, 12 (1939).

3. Geschichte und Schrifttum der Frittungsvorgänge.

Die Kenntnis von Frittungsvorgängen ist sehr jungen Datums. Die jahrtausendalten Verfahren der Keramik haben nichts damit zu tun; sie betreffen Gemische verschiedener Bestandteile, welche auf Temperaturen erhitzt werden, bei denen ein teilweises Schmelzen eintritt; es sind also typische Sintervorgänge. Eher könnte man die alte Methode des Rennfeuerprozesses zur Herstellung von Eisen hierher rechnen (Privatmitteilung von G. Bugge). Über das Bestreben, dem Pulver eines chemisch einheitlichen Stoffes durch Pressen und nachheriges Erhitzen auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes einen festen Zusammenhalt zu geben, berichtet erstmalig Wollaston (1). Da zu jener Zeit auch die höchsten damals herstellbaren Temperaturen zu einem Schmelzen des Platins nicht ausreichten, war dies ein willkommener Ausweg, geformtes Platin herzustellen. Nach ähnlichen Verfahren wurden dann auch geformte Körper aus Iridium [Staite (2)], Wolfram [Coolidge (5)] und später auch aus anderen hochschmelzenden Metallen hergestellt. Aus der Selbstbiographie Bessemers (3) geht hervor, daß auch er in jener Zeit ausgedehnte wenn auch geheim gehaltene Erfahrungen auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie hatte, und es ist geschichtlich interessant, daß sie wesentliche Voraussetzungen zur Ausarbeitung des Bessemer-Prozesses in der Stahlindustrie bildeten.

Bei der Behandlung schwer schmelzbarer pulverförmiger Materialien bei nahe an ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen ist — selbst wenn das Ausgangsmaterial rein gewesen sein sollte — mit einer begierigen Aufnahme von Fremdbestandteilen aus dem Reaktionsgefäß und der Gasphase zu rechnen [vgl. v. Wartenberg (16), S. 352], es sei denn, daß besonders weitgehende und geprüfte Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden. Da bei den älteren Verfahren mit Erhitzen auf höhere Temperaturen solche Vorsichtsmaßregeln weder eingehalten werden konnten, noch auch eine solche Absicht überhaupt bestand, hat man es hier wohl auch überwiegend mit Sintervorgängen und ihren vorübergehend geschmolzenen Eutektika und nicht mit den in ihrem Mechanismus ganz andersartigen Frittungsvorgängen zu tun. Im vollen Einklang mit diesem Tatbestand stand auch die nahezu bis auf unsere Tage vertretene Theorie, derzufolge das Zusammenbacken von Pulvern zu festen Körpern nur durch Vermittlung eines vorübergehenden Schmelzens zumindest kleiner Anteile des Pulvers erfolgen kann. Dementsprechend werden auch meist künstliche Zusätze vorgeschrieben, die teils als Klebemittel, teils zur Begünstigung des Schmelzens infolge Herabsetzung der Schmelztemperatur dienen; so wird beispielsweise bei der Verarbeitung von Wolframpulvern nach dem Verfahren von Coolidge unter anderem ein Zusatz von Glyzerin oder Wachs empfohlen. Ein Wandel dieser Arbeitsrichtung und ihrer Vorstellungen wird erst durch die von Hedvall (1911) gewonnene Erkenntnis über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe angebahnt [vgl. z. B. bei Hedvall (31) die historische Einleitung], ein sehr fruchtbares Prinzip, das noch im Jahre 1927 in der Literatur bestritten wird [Balarew (22)], bis diese Streitfrage durch die Autorität Tammanns (23) endgültig im Sinne Hedvalls entschieden wird.

Die Lehre von dem Zusammenbacken hoch erhitzter Pulver und ihrer Verfestigung nach dem Abkühlen paßt sich diesen Vorstellungskreisen insofern an, als sie für solche Vorgänge auf die Notwendigkeit von teilweisem Schmelzen in den Zwischenzuständen verzichtet, jedoch voraussetzt, „daß mindestens zwei Stoffe oder wenigstens zwei Phasen eines Stoffes anwesend sind" [Endell (7), 1914]. Der Verfestigungsvorgang besteht danach in den auf Diffusionen beruhenden chemischen Reaktionen zwischen den verschiedenen festen Phasen.

Gegen die allgemeine Zuständigkeit einer solchen Auffassung des Reaktionsmechanismus wendet sich Podszus [(8), 1917]. Er glaubte, daß auch reine Stoffe gefrittet werden könnten. Diese Ansicht hat sich jedoch, wie aus späteren Arbeiten (Ruff) hervorgeht, zunächst als unrichtig erwiesen. Podszus hat offenbar selbst keine reinen Stoffe in Händen gehabt. O. Ruff, der sich in ausgedehnter Weise mit dem Verhalten von Oxyden, Metallen und Karbiden im Gebiete hoher Temperaturen befaßt hat, kommt für einige hochschmelzende Oxyde, wie beispielsweise das Aluminiumoxyd, zu dem Ergebnis, daß die Bedingung zur Herstellung von Sinterkörpern außer einem fein dispersen Zustand auch eine als Säureadsorption vorangehende Oberflächenaktivierung ist [O. Ruff und W. Goebel (11), S. 229, vgl. ferner Ruff, 1924, (15), Ruff und Riebeth (25)]. Erst 1927 gelang es H. Gerdien und R. Reichmann (vgl. H. Kohl, Tonind.-Ztg. **56**, 1266, 1279, 1932) die Sinterung von reinem Korund zu einem festen porenfreien Körper einwandfrei durchzuführen [zitiert aus Kieffer und Hotop (55), S. 521].

Während also die vor allem interessierenden Frittungsvorgänge hochschmelzender Oxyde wegen der dabei auftretenden großen Schwierigkeiten zunächst keinen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis dieser Erscheinungen liefern konnten, war es Hedvall (21, 24), der gestützt auf ältere Arbeiten von Lucas (4) und Schottky (6) in dem Frittungsverlauf des Eisenoxyds zwei aufeinanderfolgende Teilvorgänge unterscheiden konnte: einerseits die schon in tieferen Temperaturgebieten auftretenden und im wesentlichen nur auf Oberflächenkräften beruhenden Schrumpfungserscheinungen und andererseits die erst bei viel höheren Temperaturlagen zur Beobachtung gelangenden Rekristallisationsvorgänge. Beide Vorgänge wurden auch als die bestimmenden Funktionen bei den Reaktionen gegenüber anderen festen Stoffen erkannt.

Wohl den größten Antrieb erfuhr die Forschung der Frittungsvorgänge durch die von der Glühlampenindustrie gestellte Aufgabe, Einkristalldrähte aus den hochschmelzenden Metallen, insbesondere aus Wolfram, Molybdän und Tantal, herzustellen. Fußend auf den Erfahrungen und den Vorstellungen von Tammann hat Sauerwald für die „Metallkeramik" die wissenschaftlichen Grundlagen in den Jahren 1922 bis 1933 geschaffen [F. Sauerwald und Mitarbeiter (9, 10, 12, 13, 18, 20, 26, 27, 28, 32, 34)]. In diesen zahlreichen Arbeiten ergab sich eine klare Abgrenzung der Frittungsvorgänge gegen die als Folge der Kaltbearbeitung auftretende Rekristallisation; bei den Frittungsvorgängen sind die Erscheinungen des Kristallwachstums nur von dem Schwin-

gungszustand der Atome in den Gittern bestimmt. Systematische Untersuchungen liegen ferner von Trzebiatowski (35, 36, 38, 42) und von Grube und Schlecht (41) vor.

Zusammenfassende Darstellungen über „Metallkeramik", „Sinter-" und „Pulvermetallurgie" — welche Namen alle gleichbedeutend nebeneinander gebraucht werden — sind gegeben worden von Burgers (1941) in den Kapiteln Rekristallisationserscheinungen in nicht bearbeiteten Körpern, Carpenter (59), Comstock (46, 47, 48, 49), Fast (54), Jeffries (57), Jones (40, 43, 44 und die dort zitierte Reihe von Aufsätzen aus Metal Industry), der auch eine größere Anzahl experimentell-technischer Arbeiten veröffentlicht hat, Kieffer und Hotop (55), Noel, Shaw und Gebert (52), Rollfinke (56, 61), Schwarzkopf und Goetzel (58), Skaupy (29, 66); sowie neuestens ein zusammenfassender Bericht von Sauerwald (67). Von den in der letzten Zeit mehr technisch-industriell gerichteten Zusammenfassungen nennen wir diejenigen von Jevons (51), Salow (50), Bánó (62), Gaudenzi (63) und Trifonoff (64).

In der Literatur erscheint die Behandlung der Metallpulver und diejenige der Oxydpulver meist völlig getrennt und beziehungslos. Hingegen werden die oft verschiedenartigsten Reaktionsarten, wie z. B. das Sintern der Metallpulver und das Verspritzen von geschmolzenen Metallen, insoweit es technische Gesichtspunkte erfordern, gemeinsam behandelt. Neuere grundsätzliche Arbeiten über das Fritten von Oxydpulvern hat Ryschkewitsch (39, 53, 60) ausgeführt.

Das Fritten von Glaspulvern stellt einen Übergang der hier behandelten Reaktionsart zu denjenigen Vorgängen dar, welche auf der Viskositätsänderung einer dispersen Flüssigkeit infolge Temperatursteigerung beruhen.

Schrifttum zu Abschnitt 3.

1. 1829 W. H. Wollaston, Philos. Trans. Roy. Soc. London **119**, 1; Philos. Mag **6**, 1 (1829).
2. 1848 I. W. Staite, Engl. Pat. 12212 (1848).
3. 1905 H. Bessemer, Engng. London **1905**, 53.
4. 1906 R. Lucas, Z. physik. Chem. **52**, 327 (1906).
5. 1910 C. Coolidge, J. Amer. Inst. Electr. Eng. **29**, 953 (1910).
6. 12. II. 1799 H. Schottky, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen **1912**, 480.
7. 14. I. 1310 K. Endell, Silikat-Z. **2**, 1, 25 (1914).
8. 19. III. 2 E. Podszus, Sprechsaal, Z. Keram. Glas u. verw. Industr. **50**, 37, 65, 71, 79, 87 (1917).
9. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).
10. 23. III. 607 F. Sauerwald, Z. Elektrochem. **29**, 79 (1923).
11. 24. I. 1993 O. Ruff und W. Goebel, Z. anorg. Chem. **133**, 220 (1924).
12. 24. I. 2303 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **16**, 41 (1924).
13. 24. II. 237 F. Sauerwald, Metall und Erz **21**, 117 (1924).
14. 24. II. 237 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **30**, 175 (1924).
15. 24. II. 1670 O. Ruff, Z. Elektrochem. **30**, 356 (1924).
16. 24. II. 1670 H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **30**, 351 (1924).
17. 1924 O. Ruff, Ber. Keram. Ges. **5**, 149 (1924).
18. 25. I. 1474 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **31**, 18 (1925).
19. 25. I. 1475 F. Sauerwald und G. Elsner, Z. Elektrochem. **31**, 15 (1925).
20. 25. II. 1487 F. Sauerwald, Stahl u. Eisen **45**, 1274 (1925).
21. 26. II. 2377 J. A. Hedvall, Z. physik. Chem. **123**, 33 (1926).
22. 27. I. 2158 D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 92 (1927).
23. 27. I. 2158 G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 101 (1927).
24. 27. II. 2098 J. A. Hedvall und E. Helin, Jernkontorets Ann. **1927**, 265.
25. 28. II. 1309 O. Ruff und A. Riebeth, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 373 (1928).
26. 1928 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **20**, 227 (1928).
27. 29. I. 1146 F. Sauerwald und J. Hunczek, Z. Metallkunde **21**, 22 (1928).
28. 29. II. 1213 F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde (Berlin 1929).
29. 30. I. 1669 F. Skaupy, Metallkeramik. Die Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern (Berlin 1930).
30. 30. II. 1670 O. Ruff, Z. Elektrochem. **30**, 356 (1924).
31. 31. II. 2828 J. A. Hedvall, Angew. Chem. **44**, 781 (1931).
32. 32. I. 1427 F. Sauerwald und S. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33 (1932).
33. 33. II. 1133 F. Sauerwald, Naturwiss. **21**, 467 (1933).
34. 33. II. 3084 F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
35. 1933 W. Trzebiatowski, Naturwiss. **21**, 205 (1933).
36. 34. I. 2878 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 75 (1934).
37. 34. I. 2898 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 87 (1934).
38. 35. I. 851 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 91 (1934).
39. 35. II. 1932 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **16**, 111 (1935).
40. 38. I. 430 W. D. Jones, Principles of powder metallurgy (London 1937).
41. 38. II. 1478 G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 357 (1938).
42. 1938 W. Trzebiatowski, Naturwiss. **26**, 462 (1938).

43. 39. II. 2272 W. D. Jones, Metal Treatment **4**, 145, 152 (1938).
44. 39. II. 2272 W. D. Jones, Metal Ind. (London) **54**, 51 (1939).
45. 39. II. 2272 G. J. Comstock, Metal Progr. **34**, 505 (1938); **35**, 343 (1939).
46. 39. II. 2272 G. J. Comstock, Mech. Engng. **60**, 801 (1938).
47. 39. II. 2704 G. J. Comstock, Iron Age **143**, Nr. 22, 40 (1939).
48. 39. II. 4076 G. J. Comstock, Metal Progr. **35**, 576 (1939).
49. 39. II. 4076 G. J. Comstock, Metals Technol. **5**, Nr. 4; Techn. Publ. Nr. 926, 10 S.; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **128**, 57.
50. 40. I. 1264 T. J. Salow, Iron Age **144**, 30 (1939).
51. 40. I. 1264 J. D. Jevons, Metal Ind. (London) **53**, 389, 467, 541, 565 (1928).
52. 40. I. 1264 D. O. Noel, J. D. Shaw und E. B. Gebert, Metal Ind. (London) **53**, 315, 349 (1938).
53. 40. I. 2282 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **20**, 477 (1939).
54. 40. I. 3570 J. D. Fast, Österr. Chem.-Ztg. **43**, 27 (1940).
55. 40. II. 1641 R. Kieffer und W. Hotop, Stahl u. Eisen **60**, 517 (1940).
56. 40. II. 3098 F. Rollfinke, Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 681 (1940).
57. 1940 Z. Jeffries, Metall Progress **37**, 314 (1940).
58. 41. I. 953 P. Schwarzkopf u. C. G. Goetzel, Iron Age **146**, Nr. 12, 39 (1940).
59. 41. I. 1874 C. P. Carpenter, Quart. Colorado School Mines **35**, Nr. 4, 5 (1940).
60. 41. I. 2845 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **22**, 54 (1941).
61. 41. I. 2854 F. Rollfinke, Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 953 (1940).
62. 41. II. 949 E. A. Bánó, Metallurgia (Manchester) **23**, 51 (1940).
63. 41. II. 1441 N. Gaudenzi, Alluminio **9**, 211 (1940).
64. 41. II. 1441 J. Trifonoff, Chem. Ind. **19**, 19, 93 (1940).
65. 1941 W. G. Burgers, Handbuch der Metallphysik, Bd. III, Teil II, Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung (Leipzig 1941).
66. 1941 F. Skaupy. Metallwirtschaft **20**, 537 (1941).
67. 1941 F. Sauerwald, Metallwirtschaft **20**, 649, 671 (1941).

4. Zur Thermochemie der Frittungsvorgänge.

Jedes reine, aus einer einzigen Komponente bestehende Pulver wird in einer störungsfreien Lagerung mit der Zeit in einen einzigen großen Einkristall oder zumindest in einen verhältnismäßig grob-kristallinen Zustand übergehen müssen. Ob das endgültige thermodynamisch stabile Reaktionsziel der Einkristall oder der grob-kristalline Zustand ist, ist angesichts der auf alle Fälle sehr geringen Energieunterschiede dieser beiden Zustandsformen für die vorliegende thermochemische Behandlung belanglos, ein Beitrag zu dieser Frage soll erst im Abschnitt 7 gegeben werden.

Der Übergang aus dem dispersen Zustand in den Einkristall wird mit einer Energietönung verbunden sein müssen. Beziehen wir unsere Betrachtung auf 1 Mol des Pulvers bei konstanter Temperatur, so ergibt sich also die Gleichung

$$\text{disperser Zustand} \rightarrow \text{Einkristall} + \Delta U \text{ cal.}$$

Dem Vorgang ist also die gleiche Form wie einer monotropen Modifikationsumwandlung gegeben. Von der gleichen Grundlage ging Alterthum (1) aus, um auf dem Wege über thermodynamische Begriffsbildungen zu kinetischen Aussagen über diesen Vorgang (Sammelrekristallisation) zu gelangen. Die Pulver verschiedener Dispersitätsgrade erscheinen daselbst als eine kontinuierliche Reihe von Modifikationen.

Um weitergehenden Feinheiten in der thermodynamischen Begriffsbildung aus dem Wege zu gehen, wollen wir uns den obigen Vorgang an einem Stoff verwirklicht denken, dessen Sublimationsdruck praktisch gleich Null ist, und uns den Ablauf dieses Vorganges im Vakuum vorstellen. Diese Festsetzung entspricht in thermodynamischer Hinsicht mit jeder wünschenswerten Näherung den bei den wirklich ausgeführten Frittungsvorgängen eingehaltenen Bedingungen. Es ist dann ΔU die bei dem Vorgang eintretende Änderung der inneren Energie bei konstantem Volumen [vgl. hierzu die Normierung für die Bezeichnung der wichtigsten thermodynamischen Symbole bei F. Müller (4)]. In der obigen Schreibweise wird das ΔU wohl immer positive Werte haben, wenngleich dies auch keine Forderung der Thermodynamik ist.

Dank der Bemühungen von R. Fricke (3) um die Schaffung einer Thermochemie des kolloiden Zustandes liegt für den hier betrachteten Vorgang bereits eine Reihe experimentell bestimmter ΔU-Werte vor. Fricke und Mitarbeiter haben von verschiedenen Stoffen auf chemischem Wege („aktive") Präparate hergestellt, welche sich von dem gleichen Stoff im stabilen Zustand durch eine größere Auflösungswärme, also durch einen höheren Energieinhalt auszeichneten. Andererseits konnte auf röntgenspektroskopischem Wege festgestellt werden, daß der aktive Zustand ausschließlich durch einen verhältnismäßig hohen Dispersitätsgrad bedingt ist. Da überdies die Röntgenaufnahmen Angaben über die mittlere Größe der Primärteilchen liefern, so ist damit eine wesentliche, wenn auch nicht eindeutige Kennzeichnung des untersuchten aktiven Präparates

gegeben. Derartige Untersuchungen wurden ausgeführt an hochdispersen kristallisierten $Mg(OH)_2$, γ-Fe_2O_3, γ-Al_2O_3, CdO, CuO und Au [Fricke (5), Tabelle I, und die dort zitierte Originalliteratur]. So ergab sich zum Beispiel für ein hochdisperses Goldpräparat, das durch Ausfällung mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Gelatine erhalten wurde, die Kantenlänge eines mittelgroßen Teilchens mit $6{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm und der bei $t = 40^0$ C gemessene Mehrgehalt an Energie pro 1 g/Atom von 1120 cal [Fricke und Meyer (2)].

Bei einer solchen Sachlage wäre es also richtig, den Mehrgehalt an Energie, welchen 1 Mol des aktiven Präparates im Vergleich zu 1 Mol des thermodynamisch stabilen Zustandes hat, mit unserem Wert ΔU zu identifizieren. So wäre z. B. der Übergang eines g/Atoms des Goldpulvers, dessen Teilchen die Kantenlänge von $6{,}1 \cdot 10^{-7}$cm haben, in den Einkristall verbunden mit einer Wärmeentwicklung von 1120 cal. Größenordnungsmäßig liegt dieser Wert (ebenso auch diejenigen, welche an den oben aufgezählten Stoffen im fein dispersen Zustand erhalten wurden), im Bereiche dessen, was wir an Wärmetönungen bei echten Modifikationsumwandlungen gewohnt sind; es sei erinnert, daß z. B. der Übergang von monoklinem in rhombischen Schwefel bei 96^0 mit einem $\Delta U = 1050$ cal (Kruyt) und der Übergang von weißem in roten Phosphor mit einem $\Delta U = 3710$ cal (Giran) verbunden ist.

Bei der Identifizierung der oben bezeichneten, von Fricke experimentell ermittelten Wärmetönungen mit dem von uns vorhin definierten Energiewert ΔU wird allerdings eine gewisse Einschränkung vorgenommen werden müssen. Diese Einschränkung ist eben dadurch gegeben, daß zwischen den von Fricke untersuchten Präparaten und unserer zur Vermeidung aller Komplikationen aufgestellten Definition eines dispersen Pulvers (Abschn. 2) nicht zu vernachlässigende Unterschiede bestehen können. Unsere obige Definition des ΔU möge dem idealen Grenzfall vorbehalten bleiben, bei welchem durch die gegenseitige Berührung der einzelnen Pulverteilchen (Kriställchen) keine nennenswerten Energietönungen entstehen, so daß also unser Pulver energetisch betrachtet sich praktisch in dem gleichen Zustand befindet, wie es der Fall wäre, wenn die einzelnen Kriställchen voneinander isoliert und genügend weit voneinander im Raume angeordnet wären. Tritt hingegen infolge einer gegenseitigen Berührung der Teilchen eine Energietönung ($= \Delta U_x$, was wohl nur als positiver Wert gedacht werden kann) auf, so wird ein solches Pulver den Übergang zu dem Einkristall nicht mehr mit der Energietönung ΔU, sondern nur noch mit derjenigen von $(\Delta U - \Delta U_x)$ vollziehen. Dieses ΔU_x wird grundsätzlich immer mit der Zeit anwachsen; so lange die gegenseitige Berührung der Kristallite sich auf die Anfangswirkungen einer Adhäsion beschränkt, mag allenfalls das ΔU_x noch vernachlässigbar klein sein, und einem solchen Pulver darf man noch die von uns definierte Idealisierung unterstellen. In dem Maße aber, als die durch die Berührung verursachten Verwachsungen und Vereinigungen der Kristallite zunehmen, steigt der Wert von ΔU_x, um, wenn schließlich der Einkristall vorliegt, gleich ΔU zu werden. Angesichts der zahlreichen festen Verwachsungen der Kristallite zu großen Sekundärteilchen, welche bei den von Fricke untersuchten Präparaten (namentlich bei dem Gold) beobachtet wurden, muß für diese Präparate ein verhältnismäßig hoher, im übrigen aber unbekannter Wert für ΔU_x angenommen werden. Um diesen Betrag sind die an diesen Präparaten gemessenen Wärmetönungen kleiner, als der von uns definierte ΔU-Wert. Aus dem gleichen Grunde mußte Fricke die aus den von ihm beobachteten Wärmetönungen errechneten Oberflächenspannungen als untere Grenzwerte deklarieren (vgl. die Erläuterungen zur Tabelle I).

Schrifttum zu Abschnitt 4.

1. 22. III. 951 H. Alterthum, Z. Elektrochem. **28**, 347 (1922).
2. 39. I. 4444 R. Fricke u. F. R. Meyer, Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 409 (1938).
3. 1941 R. Fricke, Naturwiss. **29**, 365 (1941).
4. 1941 F. Müller, Angew. Chem. **54**, 334 (1941).
5. 1941 R. Fricke, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941).

5. Zur chemischen Affinität der Frittungsvorgänge.

Der Übergang aus dem dispersen Zustand in den Einkristall wird ferner einer mechanischen Arbeitsleistung fähig sein müssen. Von besonderem Interesse ist die maximale Arbeitsleistung, d. h. diejenige Arbeitsleistung, welche der Vorgang bei bester Ausnützung zu leisten imstande ist. Definitionsgemäß wird sie mit der chemischen Affinität des Vorganges identifiziert. Wir bezeichnen diese maximale Arbeitsfähigkeit ($=$ Abnahme der freien Energie des Systems) mit $-\Delta F$ und schreiben unter den gleichen Vereinbarungen, wie dies vorhin in bezug auf die Veränderungen der gesamten inneren Energie getroffen wurde,

$$\text{Disperser Zustand} \rightarrow \text{Einkristall} + \Delta F \text{ cal}.$$

Da es sich hier um einen freiwillig verlaufenden Vorgang handelt, so ist es eine thermodynamische Forderung, daß in der obigen Schreibweise ΔF einen positiven Wert besitzt.

Zwischen den Größen ΔF und ΔU (oder was dasselbe ist, zwischen F und U) bestehen thermodynamisch festgelegte Beziehungen. Für einen Vorgang, wie den hier betrachteten, an dem also weder Gase noch Lösungen beteiligt sind, gilt

$$F - U = T\frac{dF}{dT},$$

wobei die Integrationskonstante, welche bei der Auflösung der Gleichung nach F auftritt, gleich Null zu setzen ist (III. Hauptsatz der Thermodynamik von W. Nernst).

Aus der obigen Gleichung folgt bekanntermaßen, daß für einen Ablauf des Vorganges bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt $\Delta U = \Delta F$ sein muß. Auch bei niedrigen Temperaturen wird dies näherungsweise zutreffen, und zwar um so mehr, je kleiner dF/dT ist, d. h. je weniger der Wert ΔF von der Temperatur abhängig ist. Dies hat auch R. Fricke Veranlassung gegeben, die von ihm gemessenen Änderungen in der gesamten Energie als ausreichend gleich groß mit den Änderungen der freien Energie zu setzen und daraus (mit der Einschränkung, daß es sich bei den thermochemisch bestimmten Daten um untere Grenzwerte handelt, vgl. oben) die Oberflächenenergie der von ihm untersuchten Körper zu berechnen.

Zwischen der Oberflächenenergie ($= \sigma$) und dem von uns vorhin definierten Wert ΔF besteht eine einfache Beziehung. Wenn sich bei dem betrachteten Übergang aus dem dispersen Zustand in den Einkristall die Oberfläche um den Betrag ΔO verringert, dann ist $\Delta F = \sigma \cdot \Delta O$. Für feste Körper ist der Versuch Frickes, aus thermischen Beobachtungen zu Zahlenangaben des Wertes σ und damit auch ΔF zu gelangen, wohl erstmalig. Um so zahlreicher sind die auf anderen, aber recht verschiedenen Wegen beschrittenen Bemühungen, zu Angaben über die Oberflächenenergie fester Stoffe zu gelangen. So wurde die Oberflächenenergie berechnet aus dem Unterschied im Dampfdruck, den fein- und grobdisperse Pulver haben [Küster (1)], aus dem niedrigeren Schmelzpunkt, den dünne Lamellen im Vergleich zu dem gleichen Körper im kompakten Zustand haben [Tammann (2, 5), Meissner (6), Schottky (3)], ferner aus der bei dem Spaltungsvorgang aufzuwendenden Arbeit [Obreimov (9)], durch Beobachtung der Schmelzvorgänge innerhalb von Kapillaren [Kubelka und Proksch a (10)] und auf dem Wege über theoretische Betrachtung des Kristallgitters [Born und Stern (4)]. In neuester Zeit ergab sich ein von Volmer (11) aufgezeigter Weg, der unter Mitbenützung der Sublimationswärmen die Oberflächenenergie aus theoretischen Überlegungen an bekannten Kristallgittern errechnet [Kossel, Stranski, Kaischew und Krastanow, Dunken, Klapproth und Wolf, Thiessen und Schoon und Fricke (12, 13), woselbst auch die Literaturzitate zu finden sind].

Insoweit die Ergebnisse überhaupt einem Vergleich zugänglich sind, muß festgestellt werden, daß die meisten der oben angeführten Wege zu recht verschiedenen Resultaten führen. Die experimentellen Verfahren, welche die Auswirkungen der Oberflächenenergie unmittelbar beobachten (so z. B. die kalorimetrischen Messungen von R. Fricke und Mitarbeitern oder die Tammannschen Bestimmungen), haben die kaum völlig zu überwindende Schwierigkeit, daß sie aus ihrer Versuchsanordnung nicht alle unerwünschten Nebenvorgänge ausschalten können; da aber solche Nebenvorgänge nur mit einem Verbrauch an freier Energie stattfinden können, muß dieser Energieverlust im Endresultat fehlen und die so beobachteten Werte zu klein machen; sie stellen also untere Grenzwerte dar. Andererseits können diejenigen Verfahren, welche die Oberflächenenergie aus den dem dreidimensionalen Zustand zukommenden Daten zu errechnen versuchen [so z. B. die Verfahren von Volmer-Stranski und die von Fricke (12, 13) mitgeteilten Werte], im Interesse eines bewältigbaren mathematischen Ansatzes wohl nicht alle die Vorgänge einschalten, durch welche erst eine freigelegte Gitterebene zu einer existenzfähigen Oberfläche wird [vgl. z. B. Tammann (7) über die Alterungserscheinungen in Spaltflächen]; im Gegensatz zu den direkten experimentellen Beobachtungen liegt hier eher eine zu weitgehende Abstraktion vor, und die so bestimmten Werte werden eher zu groß ausfallen; sie stellen also obere Grenzwerte dar.

Wenn der zur Erzeugung einer Oberfläche von bestimmter Größe erforderliche Arbeitsaufwand definitionsgemäß $= \Delta F$ ist, so setzt sich dieses ΔF aus 2 Summanden zusammen, nämlich $\Delta F = \Delta F_1 - \Delta F_2$. Mit ΔF_1 bezeichnen wir diejenige aufzuwendende Arbeit, welche erforderlich ist, um längs einer Gitterebene einen Schnitt durch den Kristall zu legen, wobei aber im übrigen die Lage der Atome zueinander unverändert bleiben soll. Mit ΔF_2 bezeichnen wir diejenige Arbeit, welche von dem System dadurch geliefert wird, daß nach erfolgtem Schnitt eine

gegenseitige Lagenänderung der Atome [z. B. Kontraktion; vgl. z. B. Lennard-Jones und Dent (8)] in der Oberfläche vor sich geht, die allenfalls zu Blöckchenbildungen oder ähnlichen Unregelmäßigkeiten führen kann. Die bisherigen rechnerischen Ansätze scheinen uns recht gut der Errechnung des Wertes ΔF_1 zu genügen, den Wert ΔF_2 aber zu niedrig einzuschätzen, so daß sie im Vergleich zu ΔF wohl etwas zu hoch ausfallen.

Tabelle I. Die Affinitäten (ΔF) eines Goldpulvers mit der Kantenlänge der Teilchen $= a$, zu dem Einkristall.

a (cm)	O (cm²)	ΔO (cm²)	x Proz.	ΔF (cal)
2,165	28,11	0,0000	$5{,}637 \cdot 10^{-6}$	0,0000
1,000	60,87	32,76	$1{,}221 \cdot 10^{-5}$	0,001987
10^{-1}	$6{,}087 \cdot 10^{2}$	$5{,}806 \cdot 10^{2}$	$1{,}221 \cdot 10^{-4}$	0,03522
10^{-2}	$6{,}087 \cdot 10^{3}$	$6{,}059 \cdot 10^{3}$	$1{,}221 \cdot 10^{-3}$	0,3676
10^{-3}	$6{,}087 \cdot 10^{4}$	$6{,}084 \cdot 10^{4}$	0,01221	3,691
10^{-4}	$6{,}087 \cdot 10^{5}$	$6{,}087 \cdot 10^{5}$	0,1221	36,93
10^{-5}	$6{,}087 \cdot 10^{6}$	$6{,}087 \cdot 10^{6}$	1,221	369,3
10^{-6}	$6{,}087 \cdot 10^{7}$	$6{,}087 \cdot 10^{7}$	12,21	3693
$6{,}1 \cdot 10^{-7}$	$9{,}979 \cdot 10^{7}$	$9{,}979 \cdot 10^{7}$	20,01	6053
10^{-7}	$6{,}087 \cdot 10^{8}$	$6{,}087 \cdot 10^{8}$	—	36930

Um eine zahlenmäßige Vorstellung über die Affinitätsbeträge zu erhalten, mit welchen der Übergang aus dem Pulver in den Einkristall erfolgt, haben wir die Zusammenstellung in der Tabelle I vorgenommen. Sie bezieht sich auf Goldpulver, welche aus würfelförmigen Kristalliten von der Kantenlänge $= a$ cm (Kolonne I) bestehen. Die erste Zeile gibt den Tatbestand an, der für einen aus 1 g/Atom Gold (= 197,2 g) bestehenden Einkristall zutrifft, also dem Reaktionsziel aller Umwandlungen von irgendwelchen beliebigen Goldpulvern. Die Kolonne II zeigt die Größe der Oberfläche (= O qcm) von 1 g/Atom des betreffenden Pulvers an. Die Kolonne III zeigt an, um welchen Betrag (= ΔO) die Oberfläche von 1 g/Atom des Pulvers größer ist als von dem aus 1 g/Atom bestehenden Einkristall; ΔO ist also die Größe, um welche sich die Oberfläche des Pulvers verkleinern muß, wenn der Übergang in den Einkristall stattfindet. Die Kolonne IV (x Proz.) gibt den prozentualen Anteil der insgesamt vorhandenen Atome an, welche in der Oberfläche liegen. Schließlich entnimmt man der Kolonne V die Werte für ΔF (cal), also die chemische Affinität, mit welcher sich das Goldpulver in den Einkristall wandelt. Die in der vorletzten Zeile aufgenommenen Werte für ein Pulver mit $a = 6{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm entsprechen dem vorhin von uns herangezogenen, von Fricke dargestellten feindispersen Goldpräparat.

Die Werte der Tabelle I sind errechnet auf der Grundlage der neuesten Mitteilungen über die Gitterkonstante des Goldes (= 4,0704 Å, entsprechend einer Röntgendichte des Goldes = 19,44) und einer für 25° gültigen Oberflächenbildungsarbeit für die 001 Ebene von $\sigma_{001} = 2539$ erg/qcm. Der letztere Wert ist also aus der Sublimationswärme und sonstigen das Raumgitter betreffenden Daten auf den Volmer-Stranskischen Grundlagen [Fricke (12, 13)] errechnet, so daß es uns auf Grund der vorangehenden Überlegungen nicht weiter verwundert, daß für das Pulver mit $a = 6{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm das ΔF mit 6053 cal wesentlich höher erscheint als der auf kalorimetrischer Grundlage ermittelte Wert $\Delta U = 1120$ cal. Das sind die Auswirkungen des vorher diskutierten, möglicherweise vorhandenen Plusfehlers bei dem ersteren und des Minusfehlers bei dem letzteren Verfahren, während bei der betrachteten Temperaturlage sich die Werte ΔF und ΔU tatsächlich nur wenig unterscheiden können; in der Regel ist bei chemischen Reaktionen ΔF sogar etwas kleiner als ΔU.

Der Tabelle I entnimmt man ferner, daß die Affinitäten (und dementsprechend auch die Wärmetönungen) der Sammelkristallisationen größenordnungsmäßig erst dann auf die von den chemischen Reaktionen her gewohnten Werte ansteigen, wenn der Dispersitätsgrad über $a = 10^{-5}$ cm hinaussteigt, wenn man sich also in dem Gebiete der typisch kolloiden Dimensionen befindet. bei einem Dispersitätsgrad entsprechend $a = 10^{-7}$ cm hat die Sammelkristallisation thermochemisch bereits den Charakter einer stark exothermen Reaktion.

Die Angaben der Kolonne IV (x Proz.) haben für uns dadurch ein Interesse, daß sie uns eine Vorstellung über den prozentualen Gehalt an Verunreinigungen vermitteln, die zu einer vollständigen monomolekularen Abdeckung der Oberfläche ausreichen. So genügt z. B. bei einem Pulver mit der Teilchengröße $a = 10^{-4}$ cm ein Gehalt

an Verunreinigungen, der 0,12 Proz. Gold äquivalent ist, um eine vollständige monomolekulare Bedeckung der Oberfläche herbeizuführen. Eine durch einen Fremdbestandteil (z. B. ein adsorbiertes Gas!) abgedeckte Oberfläche ist aber etwas von der blanken Oberfläche grundsätzlich Verschiedenes, so daß die experimentell an derartigen abgedeckten Oberflächen beobachteten Oberflächenbildungsarbeiten falsche (abermals noch weiter verkleinerte) Werte liefern.

In der gleichen Weise wie die Tabelle I in bezug auf Gold aufgestellt ist, erlauben die Mitteilungen von R. Fricke (12, 13) auch die Errechnung der gleichen Daten (auch für andere Gitterebenen) in bezug auf Al, Ni, Cu, Ag, Au, Pb, Cr, Fe, Mg, Zn und Cd. Größenordnungsmäßige Unterschiede ergeben sich kaum bei diesen Metallen. Selbstverständlich sind die Voraussetzungen zur Aufstellung einer solchen Tabelle überall dort vorhanden, wo die Oberflächenarbeit und die gittermäßige Anordnung bekannt ist.

Schrifttum zu Abschnitt 5.

1. 1906 F. W. Küster, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (1906), 189.
2. 12. II. 2000 G. Tammann, Nernst-Festschrift (1912), 428.
3. 12. II. 2000 H. Schottky, Nernst-Festschrift (1912), 437.
4. 20. I. 109 M. Born und O. Stern, Sitzgsber. (Berlin 1919), 901.
5. 20. III. 114 G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 166 (1920).
6. 20. III. 114 F. Meissner, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 169 (1920).
7. 24. I. 411 G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **130**, 87 (1923).
8. 29. I. 2387 J. E. Lennard-Jones und B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. London A **121**, 247 (1928).
9. 30. II. 698 J. W. Obreimov, Proc. Roy. Soc. (A) **127**, 290 (1930).
10. 1935 P. Kubelka und R. Prokscha, Angew. Chem. **48**, 314 (1935).
11. 39. II. 7 M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).
12. 1941 R. Fricke, Naturwiss. **29**, 365 (1941).
13. 1941 R. Fricke, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941).

6. Zur Komplexchemie der Frittungsvorgänge.

Während die von A. Werner (1905) geschaffene Komplexchemie und Koordinationslehre sich dank der Formulierungen von P. Pfeiffer auf das fruchtbringendste mit der sieben Jahre später durch die Laue sche Röntgenanalyse angebahnten Kristallgittertheorie vermählte, konnte eine ähnliche Verknüpfung der komplexchemischen Prinzipien mit den Fragen über die Bildung und Rückbildung von festen Oberflächen bis jetzt nur von geringerer Tragweite sein. Pfeiffer hat beispielsweise die röntgenographisch festgestellte Tatsache, daß im Natriumchloridgitter jedes Na-Ion in völlig gleichwertiger Weise von 6 Cl-Ionen und ebenso jedes Cl-Ion von 6 Na-Ionen umgeben ist, durch das Formelsymbol

$$Na[Cl_6] \cdot Cl[Na_6]$$

dem komplexchemischen Vorstellungskreis eingegliedert. Mit der gleichen Berechtigung können wir einem im gewöhnlichen kubischen Gitter kristallisierenden Element X die Formel $X[X_6]$ zuschreiben, insoweit wir die in der Oberfläche liegenden Atome aus der Betrachtung ausscheiden; die 6 Liganden X besetzen in gleichwertiger Weise die 6 Koordinationsstellen des Zentralatoms X.

Für die in der Oberfläche liegenden Atome ist die Formel $X[X_5]$ zuständig. Denn hier sind zwar so wie vorher die nach rechts, links, vorne, hinten und unten liegenden Koordinationsstellen besetzt; die nach oben — also von dem Zentralatom in der Richtung senkrecht von der Oberfläche hinwegliegende Koordinationsstelle ist unbesetzt. Hier sind die 5 koordinativen Bindungen sicher nicht mehr alle untereinander gleichartig. Für die 4 koordinativen Bindungen, welche in der Oberflächenebene liegen; ist vollkommene Symmetrie vorhanden, so daß sicher auch untereinander Identität in der Bindungsart vorliegt. Anders ist es mit der fünften gegen das Kristallinnere gerichteten Bindung, der auf der symmetrisch gegenüberliegenden Seite überhaupt kein Ligand entspricht. Diesem Tatbestand würde die Schreibweise $X[(X)_4X]$ Rechnung tragen. Die besonderen Verhältnisse in der Oberfläche haben hier zu einem Zentralatom mit der Koordinationszahl 5 geführt, eine Anordnung, welche in der Komplexchemie als wenig stabil gilt und selten anzutreffen ist [vgl. Hüttig (2)]. Auch hier haben die Oberflächenatome (Koordinationszahl 5) das Bestreben, sich in Innenatome (Koordinationszahl 6) zu wandeln, oder da nun einmal nicht alle Atome gleichzeitig Innenatome sein können, durch Adsorption von Fremdbestandteilen die sechste Koordinationsstelle aufzufüllen und in eine Verbindung $X[X_4XY]$ überzugehen. [Über die nähere Charakteristik solcher Oberflächenverbindungen vgl. z. B. Juza und Langheim (5).]

Die vorangehend für eine 001 Oberfläche des gewöhnlichen kubischen Gitters angestellten Überlegungen gelten in der gleichen Weise auch für eine 001 Oberfläche eines flächenzentrierten kubischen Gitters, also beispielsweise für das Gold. Komplexchemisch betrachtet ist die Bildung einer Oberfläche, wie sie etwa durch das

Zerschneiden eines Kristalls zustande kommt, durch die Gleichung

$$6\ \mathrm{Au}\,[\mathrm{Au_6}] \rightleftharpoons 7\ \mathrm{Au}\,[\mathrm{Au_5}]$$

(von links nach rechts gelesen) ausgedrückt, wohingegen der entgegengesetzte Vorgang also beispielsweise das Zusammenfritten kleiner Kriställchen zu einem großen Kristall durch dieselbe Gleichung (jedoch von rechts nach links gelesen) zum Ausdruck kommt.

Auf Grund der Daten der Tabelle I ist es auch möglich, die Änderung der freien Energie ($= \Delta F$) und damit auch die hiervon wohl kaum wesentlich verschiedene Änderung der Gesamtenergie ($= \Delta U$) anzugeben. 1 g/Atom Gold liegt in der Oberfläche einer 001 Würfelebene, welche eine Größe von

$6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot (4{,}0704 \cdot 10^{-8})^2 : 2 = 4{,}986 \cdot 10^{8}\ \mathrm{cm^2}$

hat. Mit der Bildung einer solchen Oberfläche ist ein Arbeitsaufwand von

$$4{,}986 \cdot 10^{8} \cdot 2539 \cdot 2{,}389 \cdot 10^{-8} = 30240\ \mathrm{cal}$$

verbunden. Es gilt somit

$$1\ \mathrm{Au}\,[\mathrm{Au_5}] \rightarrow \frac{6}{7}\ \mathrm{Au}\,[\mathrm{Au_6}] + 30240\ \mathrm{cal},$$

wobei zu erinnern ist, daß dieser Energiewert wohl einen oberen Grenzwert darstellt.

Wenn also bei einem g/Atom Gold, von dem 5 Koordinationsstellen mit 5 Goldatomen besetzt sind, die 6. leere Stelle durch ein weiteres Goldatom, das sich vorher im Inneren des Kristallgitters befunden hat, besetzt wird, so beträgt die freie Energietönung dieses Vorganges 30240 cal.

Auf diesem Wege ist es möglich, die Vorgänge der Bildung von Oberflächen und der entgegengesetzten Vorgänge, nämlich des Zusammenfrittens, unter dem gleichen Gesichtspunkt zu betrachten, wie er in bezug auf die Affinitäten des Zerfalls und der Bildung von Komplexverbindungen bereits Gemeingut der Chemie geworden ist. Namentlich im Rahmen der „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre" von W. Biltz und seinen Schülern liegt ein umfangreiches Vergleichsmaterial bereit. So ist beispielsweise die Besetzung der ersten Koordinationsstelle eines in dem $MnCl_2$-Gitter befindlichen Mn^{++}-Ions mit einem aus der Gasphase stammenden Ammoniakmolekül mit einer Wärmetönung von 20120 cal, die Besetzung der zweiten Koordinationsstelle mit 16970 cal und die Besetzung der dritten bis einschließlich sechsten Koordinationsstelle (die nur gleichzeitig erfolgen kann) mit je 11330 cal verbunden, so daß sich insgesamt bei der Besetzung aller sechs Koordinationsstellen eine positive Wärmetönung von 82410 cal ergibt [W. Biltz und Hüttig (1), S. 118]. Da sowohl die Affinitätslehre und Thermochemie der Komplexverbindungen [W. Biltz und H. Grimm (4), W. Biltz (3)] als auch die Ermittlung der Oberflächenarbeiten (Volmer, Stranski u. a., Abschnitt 5) aus den Kristallgitterbetrachtungen abgeleitet wurden, könnte sich auf dieser Grundlage eine Verschmelzung der beiden Gebiete ergeben.

Die Differenz der Affinitäten, welche der Addition einer beliebigen gasförmigen Komponente B an einen kristallisierten Körper A zukommt, einmal mit dem Endergebnis einer Oberflächen(Adsorptions-)verbindung AB, ein anderes Mal mit dem Endergebnis der kristallisierten Verbindung AB, muß auf alle Fälle gleich der auf 1 Mol (g/Atom) bezogenen Oberflächenbildungsarbeit des Kristalls A sein. Grundsätzlich eröffnet also die komplexchemische Betrachtungsweise die Möglichkeit einer weiteren, auf Affinitäts- bzw. Adsorptionsmessungen gegründeten Methodik zur Bestimmung von Oberflächenbildungsarbeiten. Wir erwägen die Ausführung einer derartigen Experimentalarbeit.

Schrifttum zu Abschnitt 6.

1. 20. I. 874 W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **109**, 111 (1920).
2. 25. I. 1929 G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 135 (1925).
3. 25. II. 705 W. Biltz, Naturwiss. **13**, 500 (1925).
4. 25. II. 1015 W. Biltz und H. G. Grimm, Z. anorg. allg. Chem. **145**, 63 (1925).
5. 37. II. 2806 R. Juza und R. Langheim, Naturwiss. **25**, 522 (1937).

7. Ist das thermodynamisch festgelegte Reaktionsziel der Frittungsvorgänge, beziehungsweise der Sammelkristallisation, der Einkristall oder ein bestimmter disperser Zustand?

Der klassische Vorstellungskreis, der auch die meisten gittertheoretischen Überlegungen beherrscht, kann nur den Einkristall als endgültiges thermodynamisch festgelegtes Reaktionsziel bezeichnen. Dieser Anschauungsweise ist es unvorstellbar, daß die Zerteilung eines großen Einkristalls in ein disperses System mit einem Arbeitsgewinn, hingegen der Übergang eines dispersen Systems in den Einkristall mit einem aufzubietenden Arbeitsaufwand verbunden sein sollte. So haben denn auch die großen Klassiker der Metallkunde, wie Tammann, Gürtler u. a., den Standpunkt vertreten, daß ein Aggregat von Kristallen sich erst dann im Gleichgewicht befindet, wenn es sich in einen einzigen Kristall verwandelt hat. Bei einer so offenbar klar zutage liegenden Sachlage hat eine thermodynamische

Behandlung der Frittungsvorgänge und allgemein der Sammelkristallisation für den Chemiker ihren wichtigsten Anreiz verloren. Denn dem Chemiker bedeutet die Anwendung der Thermodynamik auf seine Probleme in erster Reihe die Möglichkeit, aus thermochemischen und thermischen Daten das endgültige Reaktionsziel zu berechnen, dem seine Anordnung zustrebt. Wenn aber dieses Reaktionsziel ohnedies schon bekannt ist und feststeht, scheint eine solche thermodynamische Beweisführung überflüssig zu sein, und in der Tat wird man nach den experimentellen Voraussetzungen für eine solche in der Literatur vergeblich suchen.

Indessen — das Reaktionsziel der Frittungsvorgänge und in gleicher Weise der Sammelkristallisationen ist gar nicht so sicher, als daß man auf eine exakte thermodynamische Beweisführung verzichten könnte. Czochralski und natürlich auch viele andere haben beobachtet, daß Gußstücke, das heißt nicht bearbeitete Metalle, überhaupt keine Anzeichen zu einer Kornvergrößerung zeigen; daß sich Verschmutzungen der Kristallitenoberflächen dem Reaktionsablauf hemmend entgegenstellen, braucht nicht immer die ausreichende Erklärung hierfür zu sein. Überhaupt ist es auffallend, daß der Endzustand des Einkristalls im Laboratorium nur so schwierig und in der Natur nur selten und da auch nur bei vereinzelten Stoffen erreicht wird. Hedvall [z. B. (7), letzter Absatz] stellt für gewisse thermodynamisch reversible Zustandsänderungen, welche die röntgenspektroskopischen Ergebnisse verbieten, als Modifikationsumwandlungen anzusprechen, die Annahme von diskontinuierlichen Umwandlungen in der Gefügestruktur zur Diskussion; eine solche Annahme wäre nur schlecht mit der Tatsache vereinbar, daß in allen Fällen der Einkristall den thermodynamisch bedingten Gleichgewichtszustand darstellt. Für Sauerwald [z. B. (5), Abschn. 2] ist ein im „Gefügegleichgewicht" stehendes Aggregat ein feststehender Begriff. Am temperamentvollsten und eindeutigsten verficht wohl Balarew in einem ausgedehnten Schrifttum [z. B. (8)] die These, daß der disperse Zustand (etwa mit der Teilchengröße 10^{-4} cm) und nicht der Einkristall dem stabilen Zustand der festen Materie entspricht und weiß viele anschauliche Beobachtungen zu dieser Behauptung beizubringen. Des ferneren haben die Forschungen über den Zustand der Oberfläche fester Körper, insbesondere die systematischen Untersuchungen des KWI. für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem [z. B. Schoon (4); vgl. auch Abschn. 5], zur Feststellung beachtenswerter Abweichungen in den Abständen der Oberflächenatome gegenüber den Abständen der Innenatome geführt; eine solche Sachlage bedingt aber eine Rissigkeit der Oberfläche, d. h. eine Aufspaltung in kleine Blöckchen; auch diese Feststellungen müssen zu Abweichungen von dem ideal gedachten Einkristall führen. Durch einen Hinweis von Wo. Ostwald (vgl. auch Wo. Ostwald und A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 314, 1929) bin ich auch auf die historisch interessante Tatsache aufmerksam gemacht worden, daß v. Laue in seiner eine neue Epoche der Konstitutions-Chemie anbahnenden Arbeit über die Interferenz von Röntgenstrahlen (Ostwalds Klassiker Bd. Nr. 204, S. 42) bereits festgestellt hat, „daß nicht der ganze Flußspatkristall als einheitliches Raumgitter wirkt, sondern nur gewisse Teile von ihm" — ein Befund, der später wiederholt von verschiedenen Seiten an verschiedenen Stoffen bestätigt wurde. Erwägt man schließlich, daß es für die Theorienbildung über die uns begegnende große Mannigfaltigkeit in den Zuständen eines festen Stoffes eine wesentliche Erleichterung wäre, wenn man die Annahme machen dürfte, daß sich das Reaktionsziel je nach den betrachteten äußeren Umständen ändert, so erscheint es keineswegs mehr überflüssig, die Forderung nach der thermodynamischen Prüfung des tatsächlichen Reaktionszieles aufzustellen.

Zuverlässige experimentelle Grundlagen gibt es für eine solche Prüfung derzeit noch nicht. So soll wenigstens in dem Nachfolgenden der Versuch unternommen werden, die gedanklichen Grundlagen klarzustellen, die sich daran anknüpfenden Ausblicke zu beleuchten und vor allem die noch fehlenden experimentellen Unterlagen deutlich zu bezeichnen. Insoweit die Anschaulichkeit das Heranziehen eines konkreten Falles wünschenswert macht, soll wieder auf die in den vorigen Abschnitten behandelten, für das Gold zutreffenden Verhältnisse zurückgegriffen werden.

Wir gehen von dem Grundsatz aus, daß in thermodynamischer Hinsicht sich der Einkristall einerseits und ein disperser Zustand des gleichen Stoffes andererseits wie zwei verschiedene Modifikationen des gleichen Stoffes behandeln lassen. Von diesem Grundsatz ist bereits ausgiebig Gebrauch gemacht worden (Alterthum, vgl. Abschnitt 4) namentlich bei der Betrachtung des Einflusses, den der disperse Zustand innerhalb eines Systems auf dessen Gleichgewichtslage ausübt [R. Schenck, R. Fricke, D. Balarew, Hüttig und Möldner (3)]. Man könnte den dispersen Zustand (mit dem Einkristall als erreichbarer Grenzfall) auch für sich allein als eine in

variablen Verhältnissen mögliche Verquickung zweier Zustandsformen ansehen (Oberfläche und Inneres) und damit die Betrachtungen bevorzugt an die Helmholtz-Gibbs'sche Gleichung anlehnen; die Schlußfolgerungen dürfen sich nicht von denjenigen, welche auf der von uns gewählten Grundlage gezogen wurden, unterscheiden. Unsere Betrachtungsweise hat u. a. den Vorteil, allgemein auf aktive Zustände anwendbar zu sein, und den Nachteil, gewissen Einschränkungen, welche als Anforderungen an die Gleichartigkeit auftreten, zu unterliegen.

Nehmen wir an, was in erster Annäherung möglich ist, daß der gesamte Energieinhalt (= U cal) von 1 g/Atom (bzw. bei Verbindungen von 1 Mol) eines als Einkristall vorliegenden Stoffes sich in seiner Temperaturabhängigkeit (absolute Zählung) darstellen läßt durch die Funktion

$$U = U_0 + b\,T^2, \qquad (1)$$

wobei U_0 den gesamten Energieinhalt bei dem absoluten Temperaturnullpunkt bedeutet. Die Bedeutung der Größe b ergibt sich am anschaulichsten aus der folgenden differenzierten Gleichung 1

$$\frac{dU}{dT} = \text{Atomwärme} = C = 2\,b\,T. \qquad (2)$$

Für den gleichen Stoff, jedoch in einem bestimmten definierten dispersen Zustand wird in analoger Weise gelten:

$$U' = U_0' + b'\,T^2 \qquad (3)$$

und

$$\frac{dU'}{dT} = C' = 2\,b'\,T. \qquad (4)$$

Bei dem Übergang des eben betrachteten dispersen Zustandes in den Einkristall wird eine gesamte Energiemenge an die Umgebung abgegeben, welche gleich ist

$$U'-U = \Delta U = (U_0'-U_0) + (b'-b)\,T^2. \qquad (5)$$

Hierin bedeutet $(U_0' - U_0) = \Delta U_0$ die abgegebene Gesamtenergie, wenn sich der Übergang bei dem absoluten Temperaturnullpunkt vollzieht.

Nach dem Nernst'schen Wärmesatz (vgl. seine Fassung bei Nernst (1), S. 783—789) muß nun die freie Energie, also die maximale Arbeitsfähigkeit oder in der Ausdrucksweise des Chemikers die „Affinität" dieses Vorganges

$$= \Delta F = \Delta U_0 - (b'-b)\,T^2 \qquad (6)$$

sein.

Der Vorgang wird in der Richtung verlaufen, in welcher ΔF positiv ist. Das ist nach einer allgemeinen Erfahrung (und vielleicht einem Vorurteil) die Richtung von dem dispersen Zustand zu dem Einkristall hin.

Ist es nun thermodynamisch denkbar, daß ΔF unter bestimmten Verhältnissen auch negative Werte annehmen kann, so daß der freiwillig verlaufende Vorgang nicht in der Bildung eines Einkristalls, sondern im Gegenteil in einem Zerfall desselben bis zu einem definierten Dispersitätsgrad besteht? Welche thermischen Merkmale müßte ein System haben, bei welchem etwas derartiges eintreten kann?

Wir wollen uns in bezug auf diese Fragen die Umwandlungen des Goldes ansehen. Die Dispersität des Pulvers soll durch eine Kantenlänge der Teilchen $= a = 10^{-5}$ cm definiert sein. Der Tabelle I, Abschn. 5, entnehmen wir für dieses Pulver den Wert $\Delta F = +\,369$ cal, bei $t = 25^0$ also $T = 298^0$. Um nun die ΔF-Werte auch für andere Temperaturen angeben zu können, müßte der Betrag von $(b' - b)$ bekannt sein. Durch Subtraktion der Gleichungen (4) und (2) ergibt sich

$$(b'-b) = \frac{C'-C}{2\,T}. \qquad (7)$$

Es ist also die Kenntnis der Atomwärme (= spezifische Wärme eines g/Atoms) von dem Gold in einem grob dispersen, dem Einkristall möglichst nahe kommenden Zustand (= C) einerseits und die Atomwärme des Goldes in dem betrachteten dispersen Zustand (= C') andererseits bei irgendeiner Versuchstemperatur (= T) erforderlich. Für den Wert C findet sich die Angabe 6,15 (Jaeger und Diesselhorst). Über die spezifischen Wärmen in dem feindispersen Zustand ist bis jetzt nichts bekannt; wir wissen nicht einmal, ob C' größer oder kleiner als C ist, d. h., ob mit steigendem Zerteilungsgrad die spezifische Wärme steigt oder fällt.

Ist $C' < C$, dann nimmt $(b' - b)$ einen negativen Wert an und ΔF steigt mit der Temperatur an (vgl. Gleichung 6). Dann ist es klar, daß ΔF bei keiner Temperatur (die Veränderungen bei sinkender Temperatur sind an sich gering) den Wert Null (in der Fig. 1, Schnitt der ΔF-Kurve mit der T-Achse) annimmt und unter diesen herabsinken kann. Bei einer solchen Sachlage ist der Einkristall bis hinauf zu der Schmelztemperatur der thermodynamisch stabilere Zustand.

In der Tat finden Jaeger und Zuithoff (11) bei höheren Temperaturen ($t = 500$ bis 1300^0) an einer feinkörnigen Kobaltsorte etwa um 1 Proz. niedrigere spezifische Wärmen als an einer grobkörnigen Kobaltsorte. Damit könnten also in diesem Fall die für die obige Sachlage erforderlichen Voraussetzungen realisiert sein. Indessen ist es fraglich, ob die beiden Kobaltsorten sich tatsächlich nur durch den Dispersitätsgrad in der von uns gebrauchten idealisierten Definition

unterscheiden. Gegen eine solche Annahme spricht auch die Angabe der beiden Forscher, derzufolge sich das grobkörnige Metall leicht in Salzsäure, das feinkörnige hingegen nicht löst, also das entgegengesetzte Verhalten, als es der Norm zukommt. Auch die aus der Unterstellung $C' < C$ sich ergebenden Schlußfolgerungen sind sehr unwahrscheinlich, ja geradezu mit der Erfahrung unvereinbar: von den in der Oberfläche liegenden Atomen wäre doch dank ihrer größeren Bewegungsmöglichkeiten eine höhere Wärmekapazität zu erwarten; es widerspricht allen Erfahrungen, daß die Bildungsarbeit der Oberfläche mit steigernder Temperatur sich vergrößern und ebenso auch, daß der Frittungsvorgang mit steigender Temperatur gegen eine endotherme Reaktion konvergieren soll. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß wir — allerdings bei Messungen mit geringer Präzision — an einem aktiven Zinkoxyd innerhalb des Temperaturintervalls von — 79° bis 14° spezifische Wärmen gemessen haben, welche größenordnungsmäßig um 1 Proz. höher als für das stabile Zinkoxyd lagen [Hüttig und Möldner (3), S. 376].

Ist $C' = C$, so ist ΔF bei allen Temperaturen gleich groß, und es ist $\Delta F = \Delta U$ (Fig. 1 gestrichelte Kurve).

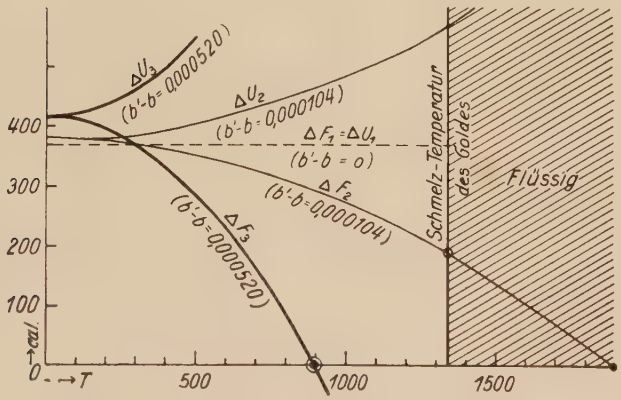


Fig. 1. Der Verlauf der Werte ΔF und ΔU in Abhängigkeit von der Temperatur (T) für ein Goldpulver von der Teilchengröße $a = 10^{-5}$ cm, berechnet mit einigen verschiedenen Werten für (b'—b).

Ist $C' > C$, so werden die ΔF-Werte mit steigender Temperatur sinken müssen, so wie es in der Fig. 1 die mit ΔF_2 und ΔF_3 bezeichneten Kurven zeigen. Die Kurve ΔF_2 bezieht sich auf den Fall, daß die spezifische Wärme des hier betrachteten Goldpulvers bei allen Temperaturen um 1 Proz. höher liegt als für den grob kristallinen Zustand ($b' - b = 0{,}000104$), und die Kurve ΔF_3 bezieht sich auf den unter den gleichen Bedingungen betrachteten Fall, bei welchem jedoch die spezifische Wärme des dispersen Zustandes um 5 Proz. höher liegt ($b' - b = 0{,}000520$).

Die Kurve ΔF_2 sinkt verhältnismäßig so langsam gegen die T-Achse, daß sie bei der Schmelztemperatur des Goldes ($T_S = 1337°$) noch immer durch positive Werte gekennzeichnet ist. Bei einer solchen Sachlage würde bei allen Temperaturen bis hinauf zur Schmelztemperatur der von uns betrachtete feindisperse Zustand sich in der Richtung gegen den Einkristall wandeln müssen.

Die Kurve ΔF_3 sinkt so rasch mit der Temperatur ab, daß sie die T-Achse bereits bei $T = 893°$, also weit unterhalb des Schmelzpunktes des Goldes, schneidet. Im Sinne des hier zunächst aufgestellten starren Ansatzes müßte man also sagen, daß unser feindisperser Zustand bei dieser Temperatur im Gleichgewicht mit dem Einkristall steht und daß sich unterhalb dieser Temperatur unser Pulver in den Einkristall wandelt, oberhalb dieser Temperatur jedoch umgekehrt ein Einkristall in den von uns definierten dispersen Zustand zerfällt.

Es tritt in der Betrachtungsweise kein neues und kein die Ergebnisse grundsätzlich verändernden Motiv ein, wenn man schließlich in dem thermodynamischen Ansatz noch dem Umstand Rechnung trägt, daß das von uns betrachtete feindisperse Pulver ($a = 10^{-7}$ cm) eine Einzelmodifikation ist, welche willkürlich aus einem Kontinuum von sich durch ihren Dispersitätsgrad unterscheidenden Modifikationen herausgegriffen ist. Dieses Kontinuum wäre differentiell aufzuteilen und für jeden auf diese Weise begrenzten Dispersitätsbereich in der vorhin dargelegten Weise die ΔF-Kurve nicht in bezug auf den Einkristall, sondern in bezug auf den (oder die beiden) angrenzenden Dispersitätsbereiche zu konstruieren. Auf diese Weise würde man eine Schar von ΔF-Kurven erhalten; die Schnittpunkte mit der Temperaturachse würden die Temperaturen angeben, bei welchen der betreffende Dispersitätsgrad stabil ist. Je tiefer die Temperatur ist, um so grobdisperser und dem Einkristall angenäherter muß der thermodynamisch stabile Zustand sein, bei steigender Temperatur würde also der Dispersitätsgrad steigen. Der Vorgang des Schmelzens würde also bei einem System, das sich immer auf den jeweils stabilen Zustand einstellt, nicht den Einkristall als ein plötzlich hereinbrechender totaler Zusammenbruch überraschen, sondern sich schon bei tieferen Temperaturen als eine Art Dissoziationsvorgang vorbereiten. Es wäre für jede Temperatur eine durch

einen bestimmten Dispersitätsgrad gekennzeichnete Sekundärstruktur als stabiler Zustand charakteristisch (vgl. hierzu einen ähnlichen Vorstellungskreis bezüglich des Überganges flüssig → gasförmig bei Wosdwishenski (12)].

Für einen derart gelagerten Sachverhalt sprechen manche abseits der eigentlichen Thermodynamik liegende, recht gewichtige Gründe. Zu der korrekten thermodynamischen Beweisführung sind die Daten der Tabelle I aber nicht geeignet. Abgesehen davon, daß sie keine Angaben über die spezifischen Wärmen enthalten, sind sie unter der üblichen Voraussetzung errechnet, daß die spezifische Oberflächenbildungsarbeit unabhängig von dem Dispersitätsgrad ist. Dies muß namentlich in dem Gebiet höheren Dispersitätsgrades zu grundsätzlichen Abweichungen gegenüber dem tatsächlichen Verhalten führen. An Stelle der Tabelle I müßte eine Versuchsreihe treten, welche die experimentell bestimmten thermochemischen und thermischen Daten für eine Reihe sich in ihrem Dispersitätsgrad unterscheidender Zustände enthält. [Über die Thermodynamik von Filmen vgl. Harkins, Young und Boyd (9)].

In unmittelbarer Beziehung zu einem dem obigen entsprechenden Sachverhalt könnten auch die Beobachtungen stehen, denen zufolge ein fester Stoff seinen Zustand derjenigen Temperatur anpaßt, bei welcher er entstanden ist oder auf welche er längere Zeit vorerhitzt („getempert") wurde. So konnten Schlecht, Schubardt und Duftschmid [(2), S. 489] beobachten, daß bei Preßlingen aus Karbonyleisenpulver die Dichtezunahme und auch das Wachsen der Kristalle erst bei Temperaturen erfolgt, die höher liegen als die Vorerhitzungstemperatur, bei der die Entkohlung vorgenommen war. Beobachtungen im gleichen Sinne machten Smithells, Pitkin und Avery (13) an Wolframpulvern. Hüttig und Schmeiser (6) konnten zeigen, daß die Rinmannsgrün-Reaktion erst bei denjenigen Temperaturen einsetzt, auf welche ein Zinkoxyd vorerhitzt war. Auch die bei dem „doppelten Brand" in der Keramik bewirkten Effekte und ebenso das für manche Zwecke in der Pulvermetallurgie vorgeschriebene „Vorsintern" [vgl. z. B. Vogt (10)] könnten in diesem Zusammenhang genannt werden.

Schrifttum zu Abschnitt 7.

1. 1921 W. Nernst, Theoretische Chemie (Stuttgart 1921).
2. 31. II. 3253 L. Schlecht, W. Schubardt und F. Duftschmid, Z. Elektrochem. **37**, 485 (1931).
3. 33. I. 3898 G. F. Hüttig und H. Möldner (63. Mitteilung), Z. anorg. allg. Chem. **211**, 368 (1933).
4. 38. II. 3371 Th. Schoon, Z. Elektrochem. **44**, 498 (1938).
5. 33. II. 3084 F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
6. 37. II. 1733 G. F. Hüttig und H. Schmeiser, Z. Elektrochem. **43**, 356 (1937).
7. 40. I. 1945 J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 231 (1940).
8. 40. II. 2588 D. Balarew und N. Kolarew, Kolloid-Z. **88**, 161, 288 (1939).
9. 41. II. 585 W. D. Harkins, T. F. Young und E. Boyd, J. chem. Physics **8**, 954 (1940).
10. 41. II. 807 H. Vogt, DRP. 705768 Kl. 40b vom 5. 5. 1937.
11. 41. II. 994 F. M. Jaeger und A. J. Zuithoff, Proc. nederl. Akad. Wetensch. **43**, 815 (1940).
12. 41. II. 1127 G. Wosdwishenski, Trans. Kirow's Inst. chem. Technol. Kazan **7**, 67 (1938).
13. 28. I. 2296 C. J. Smithells, W. R. Pitkin und J. W. Avery, J. Inst. Metals **38**, 85 (1927).

Zusammenfassung.

1. Sämtliche Vorgänge, welche sich innerhalb chemisch einheitlicher fester Körper vollziehen können, werden — gleichgültig, ob sie nach dem derzeitigen Sprachgebrauch als chemische, physikalische bzw. mechanische Vorgänge bezeichnet werden — innerhalb einer früher dargelegten Systematik der gleichen Reaktionsart zugeordnet. Es wird eine Übersicht der innerhalb dieser Reaktionsart bestehenden Typen gegeben und insbesondere die Stellung der Frittungsvorgänge bezeichnet.

2. Es wird die Definition für die Frittungsvorgänge gegeben, und die meist vorhandenen, den idealen Ablauf störenden Einflüsse werden erörtert.

3. Geschichte und Literatur der Frittungsvorgänge.

4. und 5. Es werden die verschiedenen Methoden, welche zu Angaben über die gesamte und freie Energie der Frittungsvorgänge führen, diskutiert, und die Ergebnisse werden auf eine Form gebracht, welche einen unmittelbaren Vergleich mit den Angaben der Thermochemie und chemischen Thermodynamik erlaubt.

6. Die Frittungsvorgänge werden von komplexchemischen Gesichtspunkten aus behandelt und auf eine Form gebracht, welche einen unmittelbaren Vergleich mit den Ergebnissen der Komplexchemie erlaubt.

7. Aus den bisher in der Literatur vorhande-

nen, allerdings sehr spärlichen thermochemischen und thermischen Daten wird gefolgert, daß bis jetzt keineswegs der Beweis vorliegt, daß der Einkristall das endgültige von der Thermodynamik geforderte Reaktionsziel des Frittungsverlaufes ist; es ist derzeit wahrscheinlicher, daß jeder Temperatur ein bestimmter Dispersitätsgrad bzw. eine bestimmte Sekundärstruktur als endgültiger Gleichgewichtszustand zukommt.

(Weitere Teile folgen.)

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Direktor: Prof. Dr. D. Balarew).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V.

*Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).**)

(Eingegangen am 22. September 1941)

In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen über das fortlaufende Auswaschen der $BaSO_4$-Kriställchen[1]) weitergeführt. Es findet dabei das Präparat B Verwendung, das durch $BaCl_2$ verunreinigt ist und positiv geladene Solteilchen liefert, die an den Glaswänden kleben, und die Präparate mit der gemeinsamen Bezeichnung C, die durch verschiedene Alkalisulfate verunreinigt sind und negativ geladene Solteilchen geben, die an den Glaswänden nicht haften.

Die Präparate C habe ich vor 7 Jahren dargestellt; sie sind seither dauernd ausgewaschen worden[2]). Von den ursprünglich 8 Präparaten verblieben nur 5, deren Verunreinigung in Tabelle I angegeben ist.

Tabelle I.

Präparat	Verunreinigt durch
1	0,5 Proz. Na_2SO_4
3	1,6 Proz. Na_2SO_4
4	2,5 Proz. K_2SO_4
5	2 Proz. Rb_2SO_4
6	2,1 Proz. Cs_2SO_4

Vor dem Beginn der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden die Präparate C auf die Dauer von 2 Monaten alle 2—3 Tage mit frischem Wasser gewaschen bzw. übergossen.

Alle Untersuchungen sind bei 25° ausgeführt.

I. Mit den Präparaten A und B konnte ich die Dimensionen der kleinsten $BaSO_4$-Solteilchen, die bei dem dauernden Auswaschen entstehen, experimentell nicht bestimmen, und besonders konnte ich die Frage, ob aus diesen Präparaten sich auch „nichtabfallende" Solteilchen loslösen, nicht beantworten, da die Solteilchen dieser Präparate an den Glaswänden kleben. Ich versuche jetzt, die letzte Frage durch Untersuchungen an den Präparaten C zu beantworten.

Es wurde die Zeit in Tagen bestimmt, nach der die Trübung der kolloiden Lösung, die aus den verschiedenen Präparaten C beim Auswaschen dargestellt wurden, verschwindet bzw. gleich der des zum Versuche gebrauchten Wassers wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

Präparat	Zeit in Tagen
1	11
3	9
4	8
5	10
6	9

Aus den Ergebnissen dieser Tabelle ersieht man, daß die Größenordnung der kleinsten Teilchen der Präparate C kleiner als 1 μ ist und im allgemeinen größer ist als die der Teilchen, die aus dem durch $BaCl_2$ verunreinigten Präparat B dargestellt sind. Die Suspensionen des Präparates B geben erst nach 20 Tagen „klare" Lösungen, wobei ein Teil der suspendierten Teilchen an den Glaswänden haften bleibt. Bei den Präparaten C geht die Klärung schneller — nämlich in 8—11 Tagen — vor sich, ohne daß dabei ein Haften der Teilchen an den Wänden der Flasche stattfindet.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß beim Ausfällen von Alkalisulfat- mit Ba-Salz-Lösungen, also bei der Verunreinigung des $BaSO_4$ durch Alkalisulfate, sich allgemein gröbere Niederschläge bilden als beim umgekehrten Vorgang — wo Ba-Salze mit Alkalisulfat gefällt werden —, wobei also das $BaSO_4$ durch entsprechende Ba-Salze verunreinigt ist. Meine soeben angegebenen

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) D. Balarew, Kolloid-Z. **96**, 19 (1941).

[2]) D. Balarew, Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 78 (1935).

Ergebnisse zeigen, daß die größeren Verwachsungskonglomerate in diesem Falle aus größeren Elementarkriställchen aufgebaut sind.

Übrigens entstehen aus Präparaten C bei dauerndem Auswaschen Solteilchen, die noch genügend groß sind und die meßbar schnell absedimentieren können.

II. Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob der Prozeß des Peptisierens in dem Sinne vor sich geht, daß bei Begießen mit reinem Wasser sofort die größtmögliche Anzahl von kleinsten Teilchen entsteht oder ob sich beim Stehenlassen der Prozeß des Peptisierens mit der Zeit weiter fortsetzt?

Es wurden alle Präparate C mit Wasser übergossen und nach 24 Stunden bzw. 3 Tagen die absolute Trübung der kolloiden Lösungen bestimmt. Jetzt wurden die Systeme, ohne deren kolloide Lösungen abzupipettieren, geschüttelt und nach weiteren 24 Stunden die absolute Trübung der dabei entstandenen kolloiden Lösungen wieder bestimmt.

Falls die Peptisation nach einigen Minuten oder einigen Stunden praktisch beendet ist, muß die absolute Trübung nach dem zweiten Umschütteln und entsprechendem Stehenlassen ein und denselben Wert aufweisen.

Die Ergebnisse der Tabelle III zeigen aber, daß der Prozeß der Peptisierung sich auch nach einigen Tagen nach dem Begießen der Präparate mit frischem Wasser noch fortsetzt.

Tabelle III.

Präparat	Trübungen 1. Schütteln nach 24 Stdn.	nach neuen 3 Tagen	2. Schütteln nach 24 Std.
1	0,00008	0,00003	0,00016
3	0,00006	0,00003	0,00024
4	0,00013	0,00005	0,00026
5	0,00008	0,00002	0,00024
6	0,00008	0,00003	0,00018

III. Der letzte Befund bestätigt nochmals meine Annahme, daß der Prozeß der Peptisierung vorwiegend im Zusammenhang mit der Entfernung der Verunreinigungen der Kristallsysteme steht. Da die Effusion des Wassers in den feinen Kapillaren des Niederschlags und die umgekehrte Effusion der Lösung mit den ausgewaschenen Salzen langsam vor sich geht — da die meisten Kapillaren im allgemeinen sehr eng sind — und da die Verunreinigung eines Realkristallsystems eine Notwendigkeit zum Realisieren des Gleichgewichts im Verwachsungskonglomerat als Ganzes genommen ist, so dauert im Zusammenhang damit auch der Prozeß der Teilchenloslösung an.

Die Versuche[3]) zeigen, daß bei Entfernung entsprechender Mengen der Verunreinigungen des Systems zuerst eine Verringerung der Dimensionen der verwachsenen Elementarkriställchen unter Bildung von gelartig gebauten Bereichen stattfindet, die bei noch weiterem Auswaschen freie Solteilchen loslösen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier zu erwähnen, daß die Sättigung des Wassers an $BaSO_4$ bereits nach einer Dauer von 3—5 Minuten erreicht ist.

IV. Ich habe versucht, ähnliche Untersuchungen wie bei II. mit Präparat B auszuführen, indem ich die Glaswände der Flasche, die die Suspension enthält, im voraus möglichst vollkommen mit Solteilchen sättigte.

Es hat sich gezeigt, daß auch bei diesem Präparat der Prozeß des Peptisierens eine bestimmte Zeit nach dem Begießen mit reinem Wasser andauert. Dabei wurde aber eine Periodizität in der absoluten Trübung der kolloiden Lösungen und der Anzahl des Schüttelns beobachtet, wie das aus den in Tabelle IV und Fig. 1 und 2 angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.

Tabelle IV.

Versuch	Trübungen nach jedem Schütteln nach 24 Stunden						
1	0,0039	0,0034	0,0026	—	0,0036	0,0028	0,0034
2	0,00064	0,0018	0,0024	0,0038	—	0,0029	0,0032
	—	—	—	—	0,0040	0,0029	0,0040
3	0,0020	0,0021	0,0029	0,0021	—	—	—
4	0,0021	0,0031	0,0020	0,0036	—	—	—

Der Versuch 1 wurde ausgeführt mit dem Präparat B, nachdem es 4 Wochen in Ruhe in ein und demselben Wasser gestanden hatte.

Der Versuch 2 wurde mit dem Präparat B gleich nach der Beendigung des Versuchs 1 angesetzt. Die kolloide Lösung des Systems wurde abpipettiert und durch frisches Wasser ersetzt.

Die Versuche 3 und 4 erfolgten mit einem Teil des Präparates B, verteilt auf 2 Fla-

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. **96**, 19 (1941).

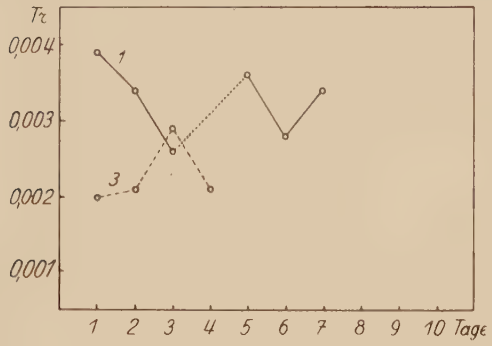


Fig. 1

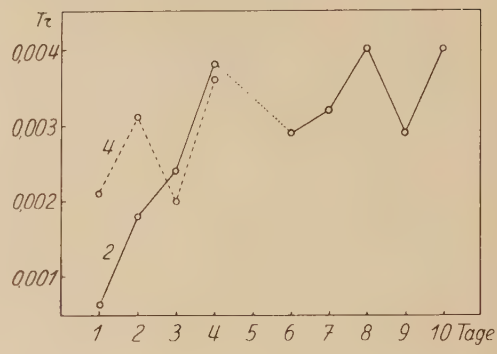


Fig. 2

schen, wobei das Mengenverhältnis des $BaSO_4$ ca. 1:7 war.

Die beobachtete Periodizität der Peptisierung ist folgenderweise zu erklären.

In den mit frischem Wasser übergossenen und geschüttelten Systemen finden 4 Arten von Prozessen statt: Sedimentation, Auswaschen, Peptisieren und Koagulieren. Jeder dieser Prozesse besitzt eine eigene Geschwindigkeit. Durch die Sedimentation verteilen sich die in dem System befindlichen Teilchen in solche, die zu Boden sinken und solche, die in der Lösung suspendiert bleiben. Solange z. B. in der kolloiden Lösung nur kleine Mengen von Elektrolyt — die aus dem Niederschlag stammen — vorhanden sind, wird die Trübung ansteigen — der Niederschlag wird zu verhältnismäßig kleinen Teilchen peptisieren. Falls aber die Konzentration des freigewordenen Elektrolyten in der kolloiden Lösung nach dem erneuten Umschütteln genügend angestiegen ist, dann tritt Koagulation der genügend ausgewaschenen Solteilchen ein; die Trübung fällt ab.

Der stationäre Zustand drückt sich übrigens in diesem Falle langsam und stufenweise durch Schwankungen der absoluten Trübung der kolloiden Lösungen aus, da das Absinken der größeren $BaSO_4$-Teilchen auf den Boden der Flasche in einigen Minuten stattfindet, während die Peptisierung und Koagulation viel langsamer verläuft.

V. Bei den Präparaten C kann man im allgemeinen auch eine periodische Veränderung der Trübung beobachten, aber nur schwächer, da die Menge der Präparate zu klein ist, sie war vielleicht 30—50mal kleiner als die des Präparats B.

In Tabelle V sind die Veränderungen der gemessenen absoluten Trübungen angegeben bei einem der Versuche, wo das System nach dem ersten Umschütteln 3 Wochen stehengelassen wurde.

Tabelle V.

Präparat	Trübungen: 24 Stunden nach dem Schütteln	Trübungen: nach 3 Wochen Stehenlassen, 24 Stunden nach dem Schütteln
1	0,00016	0,00018
3	0,00016	0,00011
4	0,00029	0,00018
5	0,00016	0,00011
6	0,00016	0,00020

Also fällt bei manchen Präparaten (3, 4 und 5) nach 3 Wochen Stehenlassen die Trübung ab, bei anderen (1 und 6) steigt sie dagegen an.

VI. Es war von Interesse zu erfahren, ob zwischen der Trübung der kolloiden Lösungen und der Menge der peptisierenden Substanz eine einfache Proportionalitätsbeziehung existiert.

Viele Versuche haben gezeigt, daß eine solche Beziehung in diesen Fällen keine einfache ist. So ist z. B., falls man in zwei gleichen Flaschen $BaSO_4$-Mengen vom Verhältnis 1:7 oder 1:20 peptisiert, unter sonst ganz gleichartigen Bedingungen — die beiden Substanzmengen enthalten auch eine möglichst gleiche Anzahl verschieden großer Teilchen — die Trübung der kolloiden Lösungen bei der größeren $BaSO_4$-Menge nach 24 Stunden höchstens doppelt so groß.

Die konstante Trübung, die von mir nach 25maligem Auswaschen des Präparates B[4]) festgestellt wurde, erklärt sich dadurch, daß einerseits die Menge der peptisierenden Substanz praktisch unendlich klein im Vergleich zu der ganzen ausgewaschenen Masse ist, und andererseits daraus, daß bei nacheinander erfolgendem Übergießen mit frischem Wasser sich ein stationärer Zustand zwischen den neuen dekristallisierten Massen und dem Anteil, der in die kolloiden Lösungen übergeht, einstellt.

[4]) D. Balarew, Kolloid-Z. **96**, 20 (1941).

Ich muß betonen, daß beim Feststellen der konstanten Trübung nach 25maligem Auswaschen alle Versuchsbedingungen möglichst konstant gehalten wurden.

VII. Es wäre von Interesse, wenn man sagen könnte, daß die Schichten von $BaSO_4$-Solteilchen, die auf den Glaswänden der Flasche kleben, sehr dick sind. Genauere Ausmessungen habe ich nicht durchgeführt, aber die Tatsache, daß die feuchte und die getrocknete Schicht undurchsichtig ist und besonders im trockenen Zustande schneeweiß erscheint, spricht dafür, daß sie wenigstens z. B. aus 10 aufeinander gelagerten Teilchen besteht.

Man muß annehmen, daß die Ladung des Glases so groß ist, daß sie an einer Stelle eine größere Anzahl von $BaSO_4$-Teilchen entladen kann.

VIII. Zu allen in dieser Zeitschrift veröffentlichten Ergebnissen, die meine Annahme bestätigen, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat, habe ich noch folgende direkte Bestätigung hinzufügen können[5]).

Erhitzt man verschieden lange zerriebene Salzkristallpulver (KBr, KCl, NaCl, K_2SO_4) unter den Bedingungen, bei welchen zwischen Kristallpulver und den Dämpfen Gleichgewicht besteht, so wird die Menge des abgedampften Salzes von der Dampfspannung und von dem Luftstrom des elektrischen Ofens über der Pt-Schale bzw. Pt-Tiegel abhängen. Falls bei allen Versuchen die Luftströme in dem elektrischen Ofen gleich sind, so wird die verdampfte Menge ein Maß für die Dampfspannung der Salzkristallpulver bei der ausgewählten Temperatur sein.

Die Versuche, die nach zwei verschiedenen Arbeitsverfahren ausgeführt wurden, zeigten, daß die Kurve: Dampfspannung—Teilchendimensionen ein Minimum bei einer Größenordnung der Teilchen zwischen 1—2 μ besitzen.

N. Kolarow hat ein Minimum derselben Kurve bei RbCl und RbBr-Pulvern festgestellt[6]). Andererseits hat Kolarow gezeigt, daß bei Rb_2SO_4- und Cs_2SO_4-Kristallpulvern, die eine polymorphe Umwandlung unter der Temperatur des Erhitzens erleiden, kein entsprechendes Minimum entsteht, wie das von früher zu erwarten war. Durch letztere Ergebnisse hat Kolarow nochmals auf einem neuen Wege die Anwendbarkeit des von uns gebrauchten Verfahrens der Bestimmung der Kurve: Dampfspannung: Korngröße bestätigt.

Bei den freien Solteilchen, die beim dauernden Auswaschen der $BaSO_4$-Prismen entstehen, liegt das Minimum der Löslichkeit um 0,1 μ herum, bei den verwachsenen Kriställchen von KCl, KBr, NaCl, K_2SO_4, RbCl und RbBr bei 1—2 μ.

Die Gleichgewichtsdimensionen der freien und der verwachsenen Elementarkriställchen der Salze sind also verschieden, wie ich dies sehr oft vertreten habe.

IX. In meinen Untersuchungen (zusammen mit N. Kolarow) über die Löslichkeit des Gipses habe ich festgestellt, daß wir als Grenzwerte eine Löslichkeit von oben — bei Auskristallisieren — und eine von unten — bei Auflösen — realisieren können und daß die Löslichkeit unter bestimmten Bedingungen von der Richtung des Umrührens abhängt[7]). Diese zwei Ergebnisse und überhaupt die Ergebnisse dieser meiner Untersuchungen sprechen sehr dafür, daß das Aufwachsen und Auflösen der Gipskristalle — alter sowie frischer — einen blöckchenweisen Verlauf aufweist. Meine Versuche mit einem und demselben Gipskristall dauerten ununterbrochen länger als ein Jahr. Warum beobachtet man dabei nicht die Erscheinungen des dauernden Auswaschens, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben wurden?

Weil sich der Gips ca. 1000mal mehr als das $BaSO_4$ in Wasser löst und weil bei meinen Versuchen mit dem Gipskristall sich in den meisten Fällen das Gleichgewicht durch Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur erreichen läßt, während bei dauerndem Auswaschen der $BaSO_4$-Prismen die Temperatur im Verlauf der Versuche (z. B. 3 Monate) konstant (auf $\pm$ 0,5°) bleibt.

Bei meinen Versuchen mit Gips findet sicher auch eine Dekristallisation, dann eine Peptisation des Kristalles statt, und dann lösen sich die suspendierten Submikronen auf, aber einerseits ist die Anzahl der sich loslösenden Submikronen infolge der kleineren Oberfläche des einen einzigen Gipskristalls sehr klein, andererseits besitzen wegen der größeren Löslichkeit des Gipses im Wasser und wegen der Temperaturschwankung die Submikronen nur eine sehr kleine Lebensdauer. In der wässerigen Lösung werden nur einzelne Gipssolkriställchen schwimmen, die man sicher auch nephelometrisch nicht entdecken könnte.

[5]) D. Balarew, Mh. Chem. **70**, 318 (1937); Atti del X. Congresso int. di Chimica, Rom **2**, 103 (1939).

[6]) N. Kolarow, Kolloid-Z. **90**, 293 (1940).

[7]) D. Balarew und N. Kolarow, Z. Kristallogr. **100**, 167 (1938); **101**, 156 (1939); **102**, 186 (1941).

Zusammenfassung.

Es wurde experimentell gezeigt,

1. daß der Prozeß der Peptisierung von andauernd gewaschenen anisotropen $BaSO_4$-Prismen einige Tage und sogar einige Wochen nach dem Begießen des Präparates mit neuem Wasser noch andauert,

2. daß unter bestimmten Auswaschbedingungen sich die Trübung der dabei erhaltenen kolloiden Lösungen periodisch verändern kann — einige Mal absinken und einige Mal ansteigen;

3. daß zwischen der ausgewaschenen Menge von $BaSO_4$ und der Trübung der daraus entstandenen kolloiden Lösung keine einfachen Proportionalitätsverhältnisse existieren;

4. daß die Größenordnung der sich loslösenden Kriställchen von verschieden stark mit Ba- und SO_4-Salzen verunreinigtem $BaSO_4$ verschieden ist — aber um die Dimension von 0,1 μ herum liegt, und

5. daß die Gleichgewichtsdimensionen der freien $BaSO_4$-Kriställchen ca. 10mal kleiner als die Gleichgewichtsdimensionen der z. B. verwachsenen KCl-Kriställchen sind.

Meine Annahme, daß der disperse Bau der Kristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat, ist durch sechs ganz verschiedene Methoden bestätigt: nämlich 1. durch die umkehrbare Veränderung der Dissoziationstemperatur, 2. der Emaniervermögenskurve, 3. der Auflösungswärme, 4. der Adsorbierfähigkeit der verschieden hoch erhitzten Salzkristallsysteme gegenüber verschiedenen Farbstoffen, 5. durch Peptisierung der anisotropen $BaSO_4$-Prismen nach jahrelangem Auswaschen und 6. durch Vorhandensein eines Minimums in der Kurve: Dampfspannung: Korngröße.

Aus dem Institut für technische Chemie der Polytechnik in Mailand (Italien).

Viskosität und Struktur in Kolloiden von hydrophilem Charakter.

II. Mitteilung.

*Von C. Rossi (Mailand, Italien).**) (Eingegangen am 6. Juli 1941)

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) haben wir die Änderung der inneren Reibung mit der Geschwindigkeit bei der lamellaren Bewegung von Bentonitsuspensionen behandelt. Im folgenden wollen wir über andere Messungen berichten, die an Emulsionen von Paraffinöl und an Emulsionen von Bitumen in Gegenwart von Emulgiermitteln ausgeführt wurden. Der verwendete Apparat war wieder jener von Couette mit rotierenden Zylindern. Die Messungen wurden gleichfalls wie früher durch den Koeffizienten der mittleren Reibung π ausgedrückt, die sich zwischen den Wänden der beiden Zylinder einstellt. Die Emulsionen des Bitumen waren Handelssorten, die für Straßendeckungen verwendet werden, also Emulsionen, die auf verschiedenste und nicht immer bekannte Weise unter Zusatz verschiedener Emulgatoren und Stabilisatoren hergestellt wurden. In allen Fällen wurden Kurven erhalten, die eine bemerkenswerte Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Geschwindigkeit zeigen. In Fig. 1 sind einige dieser Kurven dargestellt, die näheren Einzelheiten dieser Versuche sind Gegenstand einer anderen Mitteilung[2]). Ich hielt es für zweckmäßig, einige graphische Darstellungen zu bringen; obwohl diese Messungen an verschiedenen Proben, die mir von mehreren Industriefirmen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden (in der Figur sind nur 4 Beispiele angeführt), ausgeführt wurden, zeigen alle einen analogen Gang; wenn sie auch quantitativ große Verschiedenheiten aufweisen, so stimmen sie fast völlig mit einer Formel überein, die weiter unten noch diskutiert werden wird. Obgleich diese Emulsionen auf technischer Basis hergestellt wurden, zeigen sie eine gute Konstanz der Zusammensetzung und Homogenität und geben ausgezeichnet reproduzierbare Werte. Da sie schließlich aus runden und verhärteten Teilchen bestehen, fällt jeder Zweifel bezüglich der Unabhängigkeit der Reibungsänderung von der Deformation oder Orientierung der dispersen Teilchen weg.

Die Paraffinölemulsionen hingegen wurden von mir selbst hergestellt und ihre chemische Zusammensetzung war mir genau bekannt. Als Emulgator wurde Natriumoleat verwendet und das p_H durch Zusatz von NaOH variiert.

---

*) Übersetzt von J. Matula (Wien).

[1]) C. Rossi, I. Mitteilung, Kolloid-Z. **97**, 129 (1941).

[2]) C. Rossi, Gazz. Chim. It. **67**, 691 (1937); A. G. Nasini und C. Rossi, Ann. Chim. Appl. **30**, 325 (1940).

Die Messungen wurden bei verschiedenen Konzentrationen der dispersen Phase ausgeführt, die Stammemulsion war 50proz.[3]). Im Mikroskop zeigte die in einer Hurrell'schen Mühle hergestellte Emulsion eine gute Homogenität, und die Dimensionen der Teilchen gehorchten einer statistischen Verteilung[4]), so daß es möglich war, den Dispersionsgrad als reziproken Wert des mittleren Durchmessers auszudrücken[5]). Dieser Wert ergab sich als $0{,}474\,\mu^{-1}$, entsprechend einem wahrscheinlichsten Durchmesser der Teilchen von $1{,}85\,\mu$. Es wurden auch Messungen an viel größeren Teilchen ausgeführt, bei welchen die Emulgierung nicht bis zur vollkommenen Gleichförmigkeit durchgeführt wurde und die statistische Verteilung nicht derart war, daß sich der Dispersitätsgrad nach obiger Methode bestimmen ließ. In diesem Fall wurde die Zerteilung der dispersen Phase durch das Verhältnis der mittleren Oberfläche der Teilchen zu ihrem mittleren Volumen angegeben. Es wurden 3 Emulsionen untersucht mit den Verhältnissen: $D_1 = 0{,}325$, $D_2 = 0{,}625$ und $D_3 = 1{,}115\,\mu^{-1}$ (letzterem Wert entspricht der Dispersitätsgrad 0,474).

Die Messungen wurden, ausgehend von zwei 50proz. Stammlösungen von $p_H = 8{,}9$ und 9,3 an Emulsionen von 10, 20, 30, 35, 40 und 50 Volumproz. durchgeführt. Die verwendeten Geschwindigkeiten bewegten sich zwischen 0,5 und 32 Umdrehungen des äußeren Zylinders in der Minute. Eine höhere Geschwindigkeit konnte nicht angewendet werden, ohne zu riskieren, aus dem Bereich der Viskosität in das der Turbulenz zu schreiten.

In Fig. 2 sind die Kurven dargestellt, welche die Abhängigkeit zwischen π und Ω für die Emulsion von $p_H = 8{,}9$ bei verschiedenen Paraffinölkonzentrationen wiedergeben.

Fig. 3 bezieht sich auf die erwähnten 3 verschiedenen Zerteilungsgrade. Die Kurve A der Fig. 3 entspricht einer 50proz. Paraffinölemulsion bei einem p_H 9,3. In Tabelle I sind die diesen Kurven entsprechenden Werte angeführt. Zahlreiche andere Versuche wurden an anderer Stelle publiziert[6]).

Nur in einigen Fällen bei höherer Konzentration wurde eine kleine „Reibungshysteresis" beobachtet. Diese Erscheinung kann daher ver-

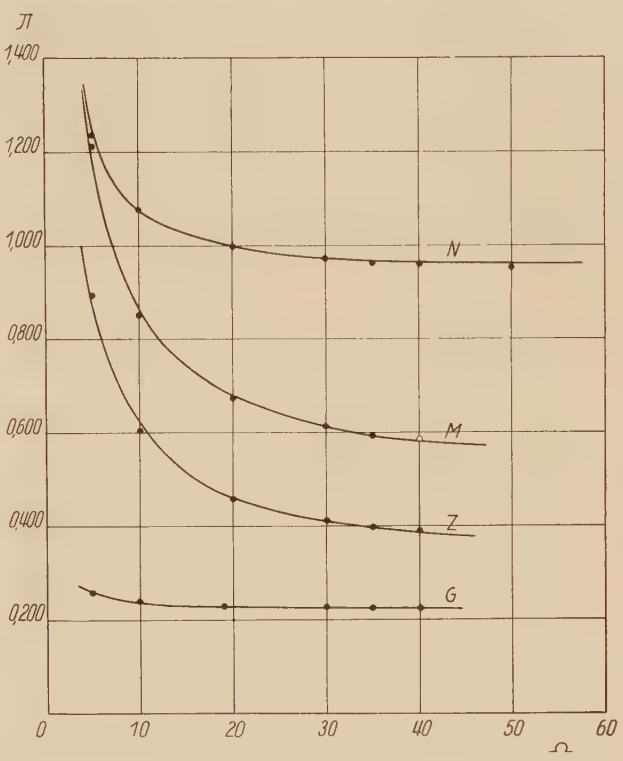


Fig. 1

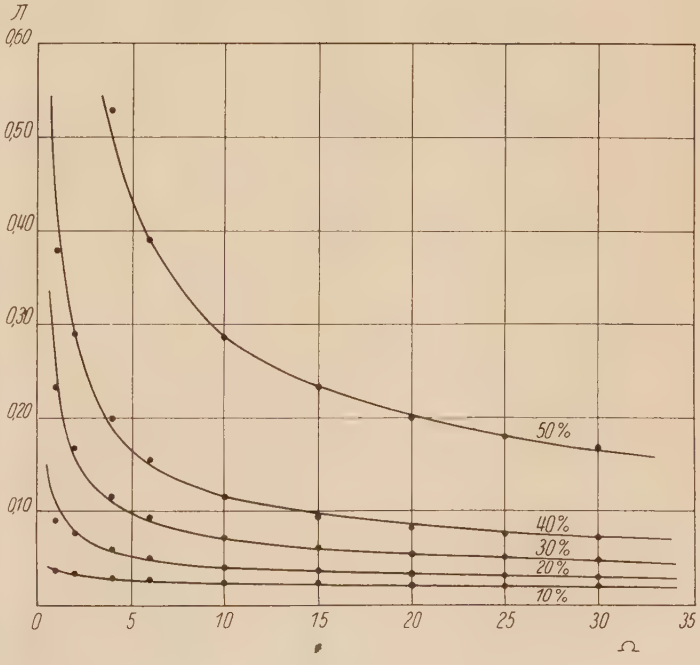


Fig. 2.

[3]) C. Rossi, Gazz. Chim. It. **68**, 3 (1938).
[4]) C. Rossi, Gazz. Chim. It. **63**, 190 (1933).
[5]) C. Rossi, Trabajos del IX. Congresso Internacional de Quimica Pura y Aplicada Madrid, Tomo II, 399 (1934); A. G. Nasini und C. Rossi, Ann. Chim. Applic. **27**, 582 (1937).
[6]) C. Rossi, loc. cit. [3]).

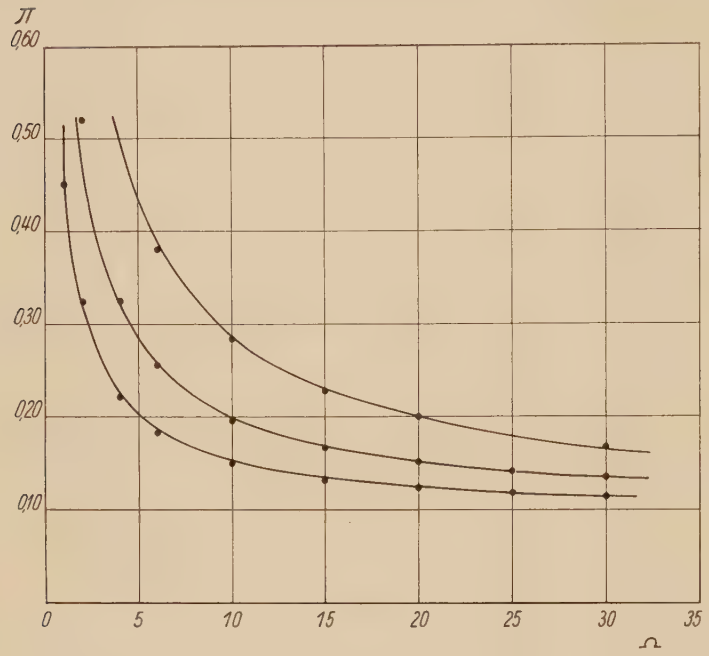


Fig. 3

nachlässigt werden. In allen anderen Fällen erreichten die Ablenkungen des inneren Zylinders fast augenblicklich den Gleichgewichtswert. Fast immer, wenn die Versuche bis auf 32 Umdrehungen in der Minute durchgeführt wurden, ist der Minimalwert der Reibung nicht erreicht worden. Die Zunahme der Zerteilung führt zu einer starken Reibungszunahme bei niederer Geschwindigkeit, während bei den hohen die Differenz sehr klein ist. Die gleiche Beobachtung wurde im Fall verschiedener Konzentration und verschiedenem p_H gemacht. In allen Fällen sind die Differenzen bei niederen Geschwindigkeiten sehr merklich, bei höheren hingegen gering.

Tabelle I. Mittlerer Reibungskoeffizient von Paraffinölemulsionen (von $p_H = 8{,}9$) bei verschiedenen Dispersitätsgraden und Konzentrationen.

Ω	$D_1 = 0{,}325\,\mu^{-1}$	$D_2 = 0{,}625\,\mu^{-1}$	$D_3 = 1{,}150\,\mu^{-1}$					
	50 Proz.	50 Proz.	50 Proz.	40 Proz.	35 Proz.	30 Proz.	20 Porz.	10 Proz.
0,560	0,652	1,053	1,762	0,622	0,457	0,337	0,144	0,042
1,000	0,464	0,732	1,197	0,430	0,316	0,238	0,113	0,039
1,681	0,346	0,526	0,842	0,312	0,229	0,174	0,086	0,033
2,725	0,269	0,396	0,622	0,235	0,173	0,132	0,067	0,031
4,350	0,216	0,306	0,471	0,180	0,134	0,106	0,055	0,027
7,063	0,175	0,238	0,355	0,140	0,105	0,083	0,046	0,024
11,77	0,144	0,185	0,262	0,106	0,081	0,065	0,038	0,022
17,06	0,131	0,163	0,219	0,092	0,071	0,057	0,034	0,021
23,42	0,121	0,146	0,187	0,080	0,063	0,050	0,032	0,020
28,84	0,116	0,138	0,169	0,074	0,058	0,047	0,030	0,019
32,60	0,112	0,132	0,159	0,071	0,056	0,044	0,029	0,019
μ_∞	0,100	0,106	0,112	0,050	0,041	0,037	0,023	0,016
K	0,48	0,90	1,73	0,65	0,51	0,35	0,17	0,08
a	1,5	1,5	0,9	0,7	0,6	0,7	0,5	0,5

So beträgt beispielsweise bei 2 Emulsionen, einer 50proz. und einer 10proz., das Verhältnis der π-Werte bei niedrigen Geschwindigkeiten 42 $\left(= \frac{1{,}76}{0{,}04}\right)$ und 8,4 bei hohen $\left(\frac{0{,}159}{0{,}019}\right)$. Analog betragen bei den 50proz. Emulsionen mit den Zerteilungsgraden 1,15 und 0,32 die entsprechenden Verhältnisse 2,7 und 1,4. Für die p_H 9,3 und 8,9 sind sie 2,87 bzw. 1,75. Vergleichen wir die Kurven der Fig. 1, 2, 3 mit jenen, die an den Bentonitsuspensionen erhalten wurden, so sieht man leicht, daß ihr Verlauf wenigstens in qualitativer Hinsicht vollkommen der gleiche ist; es ist naheliegend anzunehmen, daß auch die Ursachen, welche dies bestimmen, die gleichen sind, ungeachtet dessen, daß die beiden Dispersionen völlig verschiedener Natur sind. Im ersten Fall liegen feste Teilchen von kristalliner Struktur und länglicher oder plättchenförmiger Gestalt vor, im zweiten Fall haben wir es mit meist größeren Teilchen von vollkommener Kugelgestalt und nichtkristalliner Struktur zu tun. Der einzige Unterschied in beiden Fällen liegt in der Reibungshysteresis, die nur im ersteren Falle nachzuweisen ist. Was die

Theorien anlangt, welche zur Erklärung der inneren Reibung der Kolloide aufgestellt wurden, so sei an jene erinnert, welche der Teilchenform Bedeutung beimessen[7]). Tatsächlich suchen sich Kolloide mit heterodimensionalen Teilchen in der Richtung der Bewegung einzustellen, wie aus einigen Versuchen über Doppelbrechung bewegter Flüssigkeiten hervorgeht[8]). Derartige Theorien wurden von Haller[9]), Jeffery[10]), Guth[11]), Eisenschitz[12]) usw. entwickelt, die die Änderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Bewegung und von der Konzentration untersuchten.

Die Tatsache, daß sowohl die Bentonitsuspensionen wie die Ölemulsionen einen ähnlichen Verlauf der Kurven zeigen, beweist, daß die heterodimensionale Form der Teilchen wohl merklich die Thixotropie beeinflußt, hingegen aber nicht die Änderung der Reibung mit der Geschwindigkeit. Auch die Hypothese von der Deformierung der Teilchen, die zuerst von Hatschek[13]) für Emulsionen aufgestellt und kürzlich von Goodeve[14]) wieder aufgenommen wurde, um auf Emulsionen seine allgemeine Theorie über die Viskosität der Kolloide anzuwenden, hält auch einer nur oberflächlichen Kritik nicht Stand, da im Falle flüssiger Öle [in Anbetracht der Wirkung so schwacher Kräfte, wie sie bei der Reibungsbewegung im Spiele sind] eine auch nur geringe Deformation derart kleiner Teilchen auszuschließen ist. Im Fall der Teilchen des Bitumen ist die Deformation schon im Hinblick auf ihre Konsistenz bei der verwendeten Temperatur absolut auszuschließen. Der Einfluß der Deformation wurde von Sibree[15]) studiert, welcher Paraffinöle verschiedener Konsistenz verglich und einen nur sehr schwachen Einfluß der Reibung des Dispersionsmittels auf den dispersen Anteil feststellte. Die Differenzen sind derart klein, wie der erwähnte Verfasser selbst bemerkt, daß es nicht ausgeschlossen ist, daß hier andere Ursachen in Betracht kommen. Auf alle Fälle scheint es unwahrscheinlich, daß dadurch so auffällige Erscheinungen hervorgerufen werden könnten wie jene, die wir untersuchten. Die Viskositätsmessungen von Sibree gehören zu den interessantesten, die an Ölemulsionen in Wasser ausgeführt wurden. Er untersuchte auch den Einfluß des Dispersitätsgrades, kommt jedoch zu dem Schluß, daß dieser geringen Einfluß hätte. Ich hingegen finde große Differenzen insbesondere bei niederen Geschwindigkeiten.

Bemerkungen zu den Messungsergebnissen.

Nach unseren Darlegungen ist es wohl gestattet, auf Grund des Verhaltens der Viskosität zu behaupten, daß die kolloide Struktur der Ölemulsionen ähnlich jener der Suspensionen von Bentonit ist. Bei den Emulsionen kann die Bildung der Doppelschicht auf Säureradikalen beruhen, welche an der Grenzfläche Öl—Wasser adsorbiert sind und auf den Metallionen der Seife. Die Eigentümlichkeiten der Doppelschicht, die wesentlich die Struktur der Kolloide bestimmt, ist Gegenstand vieler Untersuchungen und zahlreicher Theorien gewesen[16]). Roberts[17]) faßt sie zusammen unter der Annahme, daß die Metallseife, welche den Emulgator darstellt, eine besondere Löslichkeit an der Grenzfläche besitzt und orientierend auf ihre Moleküle einwirkt. Die Orientierung der Wasserdipole wird durch die Kräfte bestimmt, die in der Nachbarschaft dieser Schicht wirken. Diese Kräfte verringern sich mit der Entfernung von der Grenzfläche Öl—Wasser, und es ist daher verständlich, daß viele Faktoren, wie z. B. Konzentration, Dispersität und p_H ihren Einfluß bei niedrigen Geschwindigkeiten ausüben, da dann die Schichten ausgebreitet und wenig gestört sind.

Wir haben schon auf einige Hypothesen hingewiesen, welche die Beziehung des Reibungskoeffizienten zur Geschwindigkeit zu erklären versuchen. Viele andere Theorien sind in dieser Hinsicht aufgestellt worden, aber meistens gehen sie von rein hydrodynamischen Standpunkten aus und vernachlässigen die Struktur der Flüssigkeit. Von den Untersuchungen, welche diese Struktur berücksichtigen, sind besonders die von Reiner und Riwlin[18]) sowie jene von Goodeve[19]) bemerkenswert. Die ersteren nehmen die Existenz

[7]) I. Langmuir, J. chem. Physics **6**, 873 (1938).
[8]) A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 157.
[9]) W. Haller, Kolloid-Z. **61**, 26 (1932).
[10]) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. London [A] **102**, 171 (1922).
[11]) E. Guth, Kolloid-Z. **75**, 15 (1936).
[12]) R. Eisenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 85 (1932).
[13]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **7**, 301 (1910); **8**, 34 (1911); **11**, 284 (1912).
[14]) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).
[15]) O. J. Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).
[16]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1930), 356, Kruyt.
[17]) Roberts, J. physic. Chem. **36**, 3102 (1932).
[18]) M. Reiner und R. Riwlin, Kolloid-Z. **43**, 72 (1927).
[19]) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).

einer die Teilchen umgebenden Lyosphäre an, durch die deren Volumen beträchtlich vergrößert wird, und stellen sich vor, daß eine Änderung dieser Ausdehnung mit der Geschwindigkeit stattfindet. Wenn wir dieses veränderliche Volumen in die Gleichung von Einstein $\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\, a)$ einsetzen, wo a die Volumskonzentration bedeutet, so gelangt man zu einer Formel vom gleichen Typus wie jene, der ich mich weiter unten bedienen werde. Diese Beziehung wurde aber verlassen, weil man sie nicht experimentell beweisen konnte und weil die Grundgedanken, auf welche sie sich stützt, nicht völlig befriedigten. Sie stimmen tatsächlich auch nicht mit einigen meiner Schlußfolgerungen überein. Goodeve nimmt hingegen wirkliche Bindungen zwischen den dispersen Teilchen an, welche zur Ausbildung einer unregelmäßigen Netzstruktur des Kolloides führen (scaffolding). Diese Theorie paßt jedoch nicht für die Emulsionen, bei denen er eine Deformation der dispersen Teilchen annimmt. Wir haben schon oben bemerkt, daß diese Theorie keinen allgemeinen Charakter haben kann.

Ich weise ganz kurz ohne weitere Diskussion auf die Arbeiten von Bingham[20]), Buckingham[21]) sowie Reiner und Riwlin[22]) hin, welche die Annahme machen, daß für die Tangentialkraft, die nötig ist, in einer Flüssigkeit eine Verschiebung zu bewirken, ein Minimalwert angenommen werden muß. Die Formel von Williamson[23]), die auf graphischem Weg gewonnen wurde, nimmt eine gewisse Plastizität des Kolloids an, und sie fügt sich am besten von allen bestehenden in die experimentellen Ergebnisse ein. Und schließlich seien die Untersuchungen von Eisenschitz[24]), Weissenberg[25]), Rabinowitsch, Mooney[26]), Reiner und Schönfeld[27]), Philippoff[28]) erwähnt, von welchen letzterer zu sehr befriedigenden Formeln gelangt. Die Arbeiten vieler anderer seien hier nicht weiter aufgezählt. Die Literatur über diesen Gegenstand ist also sehr ausgedehnt, ohne daß man bisher zu einer Theorie gelangen konnte, welche namentlich vom Strukturstandpunkt der Kolloide aus völlig befriedigt. Die Ursache liegt in der großen Kompliziertheit der Erscheinung, bei der eine sehr große Anzahl von Faktoren eine Rolle spielen: wie vor allem die Natur der intramolekularen Kräfte in den Flüssigkeiten, ferner elektrokinetische Erscheinungen, die Adsorption, die Form der Teilchen usw. Tatsächlich ist es schwierig, eine dem Strukturstandpunkt genügende Theorie aufzustellen, solange eine solche für Flüssigkeiten nicht existiert. Wir wollen uns demnach auf die Erscheinung in ihrer Gesamtheit beschränken. Bei Gasen ist der Reibungskoeffizient η eine Funktion der Molekülstöße zwischen zwei Ebenen. Es ist aber nicht notwendig, im Falle von Flüssigkeiten vom gleichen Gesichtspunkt auszugehen. Schon das Verhalten des Reibungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen in beiden Fällen sagt uns, daß bei Flüssigkeiten irgendein neuer Faktor hinzutritt. Tatsächlich vergrößert sich dieser Koeffizient mit der Temperatur bei den Gasen, während er bei Flüssigkeiten sich verringert. In beiden Fällen muß man aber logischerweise eine Zunahme der Zusammenstöße mit der Temperatur annehmen.

Die exaktesten Theorien in dieser Hinsicht — ich erinnere vor allem an jene von van der Waals jr.[29]) — gründen sich auf diese Beziehung, und um die Veränderung von η mit der Temperatur darzustellen, wird ein Exponentialfaktor eingeführt, der den zwischenmolekularen Energien Rechnung trägt. Kürzlich hat eine Theorie von Andrade[30]) großes Interesse erweckt, welche auf eine alte Formel von Guzman[31]) zurückgeht und eine Exponentialbeziehung zwischen der Temperatur, der Schmelzwärme und der Viskosität für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt aufstellt. Das Originelle seiner Theorie besteht in der Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle in der Flüssigkeit und der Einfluß derselben auf die Viskosität. Ward[32]) verwendet diese Formel

[20]) E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity (New York 1922).

[21]) E. Buckingham, Proc. Amer. Soc. Test. Materials **21**, 1154 (1921).

[22]) M. Reiner und R. Riwlin, Kolloid-Z. **43**, 1 (1927).

[23]) R. V. Williamson, Ind. Engng. Chem. **21**, 1108 (1929); J. Rheology **1**, 76 (1939).

[24]) R. Eisenschitz, B. Rabinowitsch und K. Weissemberg, Mitt. Dtsch. Mat.-Prüfungsanst. Sonderheft **9**, 91 (1929); R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2522 (1931); R. Eisenschitz, Kolloid-Z. **64**, 184 (1933).

[25]) K. Weissenberg, Mitt. Dtsch. Mat.-Prüfungsanst. Sonderheft **19**, 54 (1932).

[26]) M. Mooney, J. Rheology **2**, 210 (1931).

[27]) M. Reiner, Physics **4**, 122 (1933); Kolloid-Z. **50**, 199 (1930); Kolloid-Z. **54**, 175 (1931).

[28]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **71**, 1 (1935).

[29]) J. D. van der Waals jr., Proc. Acad. Amsterdam **21**, 743, 1283 (1918/1919); siehe auch den Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938), 39 und 40.

[30]) C. Andrade, Philos. Mag. [7] **17**, 497, 698 (1934), vgl. auch First Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1939), 64.

[31]) J. de Guzman, An. Soc. espan. Fisica Quim. **11**, 353 (1913).

[32]) A. G. Ward, Trans. Faraday Soc., General-Diskussion (London 1936), auf S. 88 ist auch viel Literatur in bezug auf diesen Gegenstand zusammengestellt.

ir verschiedene Gemische in der Nähe des chmelzpunktes und erhielt eine gute Übereinimmung mit den Erfahrungstatsachen.

Die Vorstellung von Andrade scheint geignet zu sein, auch auf die von mir untersuchten ophilen Suspensionen angewendet zu werden, o ebenfalls eine starke Orientierung der Moleüle anzunehmen ist. Während bei Andrade die amellare Bewegung nur geringen Einfluß auf die rientierung hatte, die vielmehr stark von der emperatur beeinflußt wurde, muß in unserem alle die Geschwindigkeit in Betracht gezogen erden. Andrade setzt voraus, daß die Orientieung der Moleküle die Wahrscheinlichkeit der usammenstöße der Moleküle zweier Ebenen vergrößert und daher die Übertragung der Bewegungsgröße erleichtert. Diese Vorstellung ist edoch nicht sehr klar, da kein Grund vorliegt, priori zu schließen, daß die orientierten Moleküle leichtere Überträger von Zusammenstößen wären. Bei Gasen, wo die zwischenmolekularen Kräfte wegen der großen Entfernungen vernachlässigt werden können, beeinflussen sich zwei benachbarte Ebenen nur durch Molekülstöße, und daher wird die Reibung mit der Temperatur größer. Bei Flüssigkeiten spielen jedoch diese zwischenmolekularen Kräfte eine bemerkenswerte Rolle im gegenseitigen Aufeinanderwirken zwischen zwei benachbarten Ebenen und daher auch im Austausch der Bewegungsgröße. Wir können daher annehmen, daß die untereinander verknüpften Moleküle auch Bindungskräfte zwischen Ebene und Ebene ausüben, die bei einer Strömung überwunden werden müssen. In Anlehnung an die Ausführungen von Goodeve[33]) wollen wir statt der Molekülstöße die Impulse einsetzen, welche die Ebenen infolge der Trennung zweier Moleküle, die durch eine Kraft f miteinander verknüpft sind, austauschen. In diesem Fall wäre der Impuls:

$$\int_0^{t_0} f\,dt = I,$$

wobei t_0 die für die vollkommene Trennung der beiden Moleküle benötigte Zeit vorstellt. Jedoch sind unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die Kraft f, ihre Änderung mit der Zeit und mit der Entfernung[34]) sowie über die Orientierung der Moleküle und den intimeren Mechanismus des Phänomens noch viel zu gering, um eine vollständige Theorie aufzustellen. Um uns auf das Phänomen in seiner Gesamtheit zu beschränken, können wir annehmen, daß der Totalimpuls zwischen den beiden orientierten Molekülen eine Funktion der Orientierung der Moleküle ist, und daß er in dem Maße abnimmt, als sie sich vom Maximum der Orientierung entfernen. Wenn also zwei Ebenen gegeneinander verschoben werden, erleiden die Moleküle eine Desorientierung und damit nimmt auch der Impuls ab, der einen konstanten Minimalwert I_∞ erreichen wird, wenn die relative Geschwindigkeit genügend groß ist, um anzunehmen, daß keinerlei Bindung mehr existiert. Jedem Geschwindigkeitsgrad σ entspricht daher eine mittlere Orientierung und ein Impuls I für jedes Molekül, während einer Änderung der Geschwindigkeit $d\sigma$ eine Änderung des Impulses entsprechen wird, die wir als proportional zu $I - I_\infty$ betrachten können, wobei I der tatsächliche Impuls und I_∞ der Minimalimpuls für nicht orientierte Moleküle ist. Es ist daher:

$$-\frac{dI}{d\sigma} = \alpha(I - I_\infty),$$

woraus folgt:

$$I = I_\infty + I_0 \cdot e^{-\alpha\sigma},$$

wobei $I_0 + I_\infty$ und I_∞ die Maximal- und Minimalimpulse darstellen, die der maximalen bzw. der Nichtorientierung entsprechen.

Wenn dies den Impuls bedeutet, der sich auf die Trennung zweier Moleküle bezieht, so ist der Gesamtimpuls auf eine Ebene durch das Produkt von I und der Anzahl der Impulse, die in der Zeiteinheit auf die Fläche von 1 qcm erfolgen, gegeben. Um diese Zahl zu berechnen, muß man in Betracht ziehen, daß bei der Verschiebung zweier Ebenen jedes Molekül, das sich aus dem Bereich des ihm Nächstliegenden entfernt, in den Aktionsbereich eines anderen tritt. Wir haben daher eine Aufeinanderfolge von Impulsen. Wir können die eine Ebene als feststehend ansehen, während die andere sich in der Entfernung r mit der relativen Geschwindigkeit σr verschiebt, wobei r die mittlere Entfernung der Moleküle bedeutet. Wenn wir mit n die Konzentration der Teilchen bezeichnen, so bedeutet $n^{1/3}$ die Anzahl der Moleküle pro cm. Wenn die Ebene in einer Sekunde sich über den Raum σr verschiebt, so passieren längs eines cm $n^{1/3}\,\sigma r$ Moleküle, und es beträgt daher die Anzahl der aufeinanderfolgenden Impulse pro cm $n^{1/3}\,\sigma r$; für die Einheit der Oberfläche haben wir daher $n\sigma r$ Impulse in der Sekunde. Die Kraft, welche zwischen den beiden Ebenen pro Oberflächeneinheit wirkt, beträgt

[33]) C. F. Goodeve, loc. cit. [21]).

[34]) Über diesen Gegenstand sind sehr interessante Untersuchungen ausgeführt worden, die zum größten Teil in der jährlichen Diskussion der Trans. Faraday Soc. im September 1936 zusammengefaßt sind. Ich erinnere in dieser Hinsicht insbesondere an die Arbeiten von London, Bernal, Hudleston usw. (Trans. Faraday Soc., Structure and Molecular Forces in pure liquids and solution [London 1937]).

daher:

$$F = I n \sigma r = n \sigma r I_\infty + n \sigma r I_0 \cdot e^{-\alpha\sigma}$$
$$F = \eta_\infty \sigma + \eta_0 \sigma e^{-\alpha\sigma} \qquad (1)$$
$$\frac{F}{\sigma} = \eta = \eta_\infty + \eta_0 e^{-\alpha\sigma},$$

wobei η_∞ den Anteil der Viskosität (der auf die normalen intermolekularen Kräfte der Flüssigkeit zurückzuführen ist) bedeutet, während η_0 der Anteil ist, der durch die maximale Orientierung der Moleküle gegeben wird.

Die Konstante $\eta_0 = n r I_0$ ist eng mit den Orientierungskräften der Moleküle verknüpft. Sie ist daher von der kolloiden Struktur der Suspension und damit auch von einigen Faktoren abhängig, wie z. B. vom p_H, welches das elektrische Feld um die dispersen Teilchen herum beeinflußt, ferner von der Konzentration und vom Dispersitätsgrad, welche die Zahl der aktiven Zentren vergrößern. Der Koeffizient α ist am schwierigsten zu interpretieren. Er steht im engen Zusammenhang mit der Änderung der Orientierung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit; und weil die Desorientierung um so größer ist, je kleiner die Kräfte sind, ist es wahrscheinlich, daß α sich mit Zunahme der letzteren verkleinert. Der Koeffizient α erleidet daher Änderungen, die umgekehrt jenen sind, denen die Konstante η_0 unterliegt. Die Anwendung der Gleichung (2) auf die Erfahrung bietet jedoch große Schwierigkeiten wegen der Stellung der Größe σ als Exponenten, die ein Differential $\frac{dv}{dx}$ darstellt. In der Tat muß im Fall des Couette'schen Apparates, mit dem unsere Versuche ausgeführt wurden, die Gleichung folgendermaßen geschrieben werden:

$$M = 2 \pi r L \cdot Fr,$$

wobei M das Drehungsmoment des Fadens bedeutet und gleich ist dem Kraftmoment F, das auf die ganze zylindrische Oberfläche $2 \pi r L$ (L = Höhe des aufgehängten Zylinders) wirkt. Es gilt daher für Gleichung (1)

$$M = 2 \pi r^2 L \left(\eta_\infty + \eta_0 e^{-\alpha \frac{dv}{dr}}\right) \frac{dv}{dr}, \qquad (2)$$

wobei $v = r\omega$ ist.

Dieser Ausdruck muß zwischen R_1 und R_2 (Radien der beiden Zylinder) und zwischen $\omega = 0$ und $\omega = \Omega$ (= Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders) integriert werden. Wegen der Schwierigkeit der Integration wäre es nicht möglich, die Gleichung (2) zu verifizieren. Um diesen Zweck wenigstens annähernd zu erreichen, bemerkte ich in einer früheren Mitteilung[35]), daß man gute Resultate erhält, wenn man den Exponentialausdruck proportional der Winkelgeschwindigkeit ω in jenem Punkte setzt. Dies bedeutet, daß man den Fehler vernachlässigt, den man begeht, wenn man annimmt, daß für sehr kleine Schichten der Gradient gleich jenem von Newton'schen Flüssigkeiten ist[36]). Diese Annäherung wird praktisch durch die guten Resultate, zu welchen sie führt, gerechtfertigt[37]). Unter dieser Voraussetzung gelangen wir zur Gleichung:

$$M = N \varphi =$$
$$= 4 \pi L \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega \left[\eta_\infty + \frac{\eta_0}{\alpha' R \Omega} (1 - e^{-\alpha' R \Omega})\right],$$

die verglichen mit dem analogen Ausdruck für Newton'sche Flüssigkeiten uns den mittleren Reibungskoeffizienten zwischen den beiden Zylindern ergibt:

$$\frac{P}{V} = \pi = \eta_\infty + \frac{K}{\Omega} (1 - e^{-a\Omega}), \qquad (3)$$

wobei:

$$P = \frac{N \varphi}{2 \pi R^2 L}; \quad V = \frac{2 \Omega R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}; \quad K = \frac{\eta_0}{\alpha' R}$$

und $a = \alpha' R$ ist.

Hierbei bedeutet P die Wandspannung, V die mittlere Schubgeschwindigkeit, φ den Torsionswinkel des Fadens, N sein Drehmoment und R den mittleren Radius der beiden Zylinder. Die Gleichung (3) bezieht sich daher auf die Werte von π, die wir in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des äußeren Zylinders gemessen haben. Für höhere Werte von Ω kann der Exponentialausdruck gegenüber 1 vernachlässigt werden, und es ergibt sich daher:

$$\pi = \eta_\infty + \frac{K}{\Omega}. \qquad (4)$$

Daraus ergibt sich

$$K = -\frac{d\pi}{d\Omega} \Omega^2,$$

bei dem K aus der Tangente an die für höhere Werte von Ω sich ergebende Kurve leicht be-

[35]) C. Rossi, loc. cit. [2]) und [5]).

[36]) E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929), 32.

[37]) Reiner und Riwlin [loc. cit. [22])] waren, wie bereits erwähnt, zu einer ähnlichen Lösung wie Gleichung (2) gekommen. Sie gingen aber von vollkommen verschiedenen Gedanken aus. Die genannten Autoren lösten die Rechnung angesichts der Unmöglichkeit, sie auf einen allgemeinen Fall anzuwenden, für die zwei Grenzfälle der kleinsten und größten Geschwindigkeit, also für $\sigma \to 0$ und $\sigma \to \infty$. Die Lösung, welche ich gegeben habe, indem ich eine Annäherungshypothese einführte, umfaßt ihre beiden Lösungen, wie leicht zu sehen ist, wenn man für Gleichung (3) an die Grenzen $\sigma \to 0$ und $\sigma \to \infty$ geht. Auch diese Tatsache beweist die Zulässigkeit der von mir gemachten Annäherung.

rechenbar ist. Ist K bekannt, so kann man (aus 4) auch η_∞ berechnen, das sich im allgemeinen nicht direkt messen läßt. Am schwierigsten ist der Koeffizient a zu bestimmen, weil der korrigierende Exponentialausdruck im allgemeinen sehr klein ist, wenigstens im Fall der von mir gemessenen Winkelgeschwindigkeiten. Die Berechnung von a wird daher durch Versuchsfehler sehr stark beeinflußt.

Die Gleichung (3) ergibt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wie man aus den Kurven in Fig. 1, 2 und 3 ersehen kann, in welchen die berechneten Punkte schwarz eingezeichnet sind. Sie beziehen sich auf die Emulsionen von Bitumen und Paraffinöl. Für die Bentonitsuspensionen, die wir in der vorhergehenden Mitteilung behandelt haben, ist die Übereinstimmung gleichfalls vollkommen. Die Werte von K und η_∞, die für diese Suspensionen aus den Kurven berechnet wurden, sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Disperse Phase Proz.	K	η_∞
5	4,1	0,24
4	1,7	0,11
3,5	0,70	0,10

Bei diesen Suspensionen und für den angewendeten Geschwindigkeitsbereich von Ω ist der Exponentialausdruck $e^{-a\Omega}$ fast 0, es vereinfacht sich daher der Ausdruck für π in der Gleichung (4). Dies bedeutet, daß der Wert für a relativ groß ist und daß man, um ihn zu ermitteln, äußerst kleine Werte für Ω anwenden muß.

Die Gleichung (3) gestattet uns die Bestimmung des Grenzwertes des Reibungskoeffizienten für sehr große Geschwindigkeiten, ein Wert, der unabhängig von der Art und den Dimensionen des Apparates ist. Was die Konstante K anlangt, so hängt sie mit der Natur der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zusammen, und ihr Wert hängt auch von der Konstante a und den Dimensionen des Apparates ab. Wenn es möglich wäre, die Konstante a mit einer gewissen Genauigkeit zu bestimmen, könnte auch die Konstante η_0, die für die Emulsion charakteristisch ist, berechnet werden. Auf jeden Fall stellt der aus Gleichung (3) berechnete Wert von K eine Konstante vor, welche mit Vorteil verwendet werden kann, um die Eigenschaften von Emulsionen zu charakterisieren.

Bemerkungen über die Konstante K.

In den Zeilen der Tabelle I sind die Konstanten η_∞, K und a, die aus experimentellen Daten für einige Paraffinölemulsionen ermittelt wurden, angegeben. In Gleichung (3) kommt die Konzentration der Suspension nicht vor, jedoch ist es klar, daß sowohl η_∞ wie K von ihr beeinflußt werden. In Fig. 4 ist die Abhängigkeit der K-Werte von der Konzentration dargestellt. Die Kurven $\eta_\infty I$ und $K I$ beziehen sich auf die Ölemulsion mit $p_H = 8{,}9$ und die Kurven $\eta_\infty II$ und $K II$ auf jene mit $p_H = 9{,}3$. Aus ihnen kann man entnehmen, daß das p_H auf η_∞ nur einen geringen Einfluß hat, hingegen aber einen sehr beträchtlichen auf K. Dies war vorauszusehen, da das p_H nur einen schwachenEinfluß bei stark desorientierten Molekülen und daher auch η_∞ wenig beeinflußt. Hingegen hat es einen großen Einfluß auf die Orientierungskräfte und damit auch auf die Konstante K.

Man sieht auch, daß sich η_∞ nicht linear ändert, wie nach der Formel von Einstein zu erwarten wäre, sondern in komplizierterer Weise. Jedoch ist es interessant, daß K und η_∞ bei verschiedenen Konzentrationen derselben Emulsion untereinander sich linear ändern, wie aus den Diagrammen der Fig. 5 hervorgeht. Dies bedeutet, daß K und η in gleicher Art von der Konzentration abhängig sind. Aus den Diagrammen der Fig. 5 läßt sich tatsächlich die lineare Gleichung

$$K = S\,(\eta_\infty - \eta_d)$$

ableiten. Darin bedeutet η_d den Reibungskoeffizienten des Dispersionsmittels (im Falle von Wasser ist $\eta_d = 0{,}01$) und S eine Konstante, welche die Eigenschaften der Emulsion charakterisiert und unabhängig von der Konzentration ist.

Auch für die Bentonitsuspensionen[38]) kann man im Hinblick auf K und η die gleichen Schlußfolgerungen ziehen. Auch in diesem Falle ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen den beiden Größen. Im Diagramm der Fig. 5b sind die Werte von K in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad dargestellt. Wie man sieht, ändert sich K linear mit der Dispersität oder mit der Oberfläche der dispersen Teilchen im gleichen Volumen. Die Konstante K kann uns auch etwas über die chemischen Eigenschaften der Emulsion aussagen, denn da sie an die Orientierungskräfte der Moleküle geknüpft ist, welche die dispersen Teilchen umgeben, kann sie auch etwas über die Stabilität der Emulsion aussagen. Dies konnte namentlich

[38]) A. G. Nasini und C. Rossi, Ann. chim. Applic. **30**, 325 (1940).

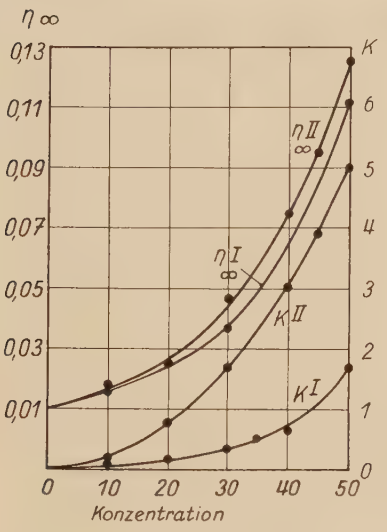


Fig. 4

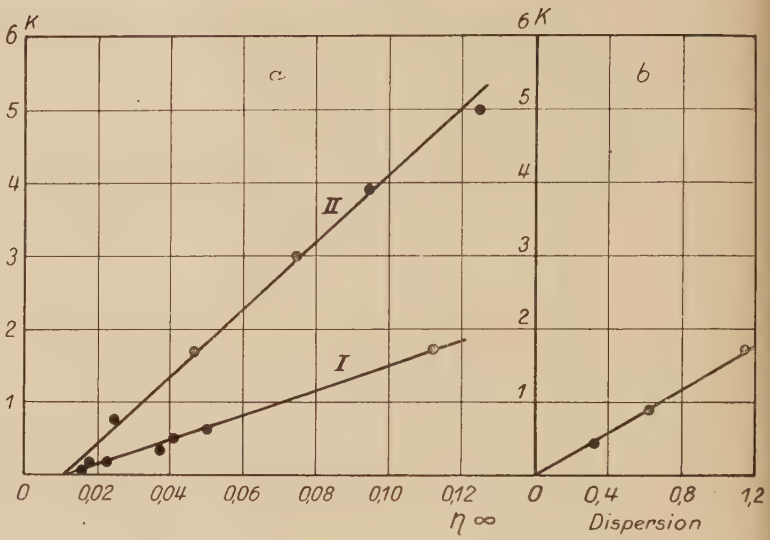


Fig. 5

für die Emulsion von Bitumen erwiesen werden[39]).

Die Stabilität dieser Emulsionen wurde bestimmt durch die Prozente des Bitumens, welche sich abscheiden, wenn man 5 ccm der Emulsion mit 1,5 ccm einer $^1/_{50}$ n $CaCl_2$-Lösung versetzt [modifizierte Methode von Myers[39, 40])]. Diese Prozente geben die „Brechungszahl", welche umgekehrt proportional der Stabilität ist. In Tabelle III ist K und diese Zahl einander gegenübergestellt.

Tabelle III.

Emulsion	I	II	III	IV
„Brechungszahl"	80	59	20	14
K	0,14	1,6	3,3	4,1

Daraus kann man ersehen, daß mit der Verminderung des abgetrennten Bitumens bzw. mit der Vergrößerung der Stabilität der Wert von K zunimmt. Wir ziehen daraus folgende Schlußfolgerungen:

Aus dem gleichartigen Verlauf der Kurven, welche die Änderungen des mittleren Reibungskoeffizienten mit der Geschwindigkeit darstellen, sowohl bei Suspensionen lyophiler Pulver als auch bei Emulsionen irgendwelcher Art, und aus der Tatsache, daß alle diese Kurven in ausreichendem Maße durch dieselbe Gleichung ausgedrückt werden können, kann man schließen, daß in allen beschriebenen Fällen das Strukturmodell des Kolloides, von dem die Änderungen der inneren Reibung mit der Geschwindigkeit abhängig sind, das gleiche ist, wenn auch die Ursachen, die es bestimmen, verschiedenen Ursprungs sind. Um diese Tatsachen zu erklären, stellen wir uns vor, daß das Kolloid ein Medium darstellt, in welchem die polaren Wassermoleküle unter dem Einfluß aktiver Zentren (repräsentiert durch die geladenen Teilchen der dispersen Phase) mehr oder weniger stark orientiert werden. Der Ursprung dieser aktiven Zentren bzw. der elektrischen Doppelschicht ist je nach den Fällen ein verschiedener. Er wird von dem Adsorptionsvermögen der dispersen Oberfläche, von der Natur der adsorbierten und der gelösten Ionen, von der Konzentration der dispersen Teilchen, ihren Dimensionen usw. abhängen. Die Messung des Reibungskoeffizienten kann uns als Mittel dienen für die Untersuchung der Eigenschaften dieser Schicht, in der die Strömungsbewegung eine Deformation in der Orientierung der Moleküle hervorruft.

Mit der Orientierung ändern sich auch die Bindungskräfte und damit auch die Trennungskraft, die angewendet werden muß, um einen bestimmten Geschwindigkeitsgrad aufrecht zu erhalten. Diese Trennungskraft wird durch den Austausch der Impulse gemessen, die beim Vorbeilaufen der orientierten Moleküle an zwei benachbarten Ebenen erfolgen. Wenn wir die Impulse, welche die Moleküle zweier benachbarter Ebenen, die mit einer Geschwindigkeit σ aneinander vorbeiströmen, in Betracht ziehen, so kann eine Beziehung zwischen η und σ hergestellt werden. Wenden wir diese auf den Fall unseres Apparates mit rotierenden Zylindern an, so stimmt sie sehr gut mit den experimentellen Kurven überein, wie

[39]) Myers, Ind. Engng. Chem. **2**, 105 (1932).
[40]) Loc. cit. [38]).

aus der Lage der schwarzen Punkte in den Diagrammen der Fig. 1, 2 und 3 hervorgeht. Diese Beziehung gestattet uns auch die Berechnung von η_∞, d. i. die innere Reibung der Emulsion bei sehr hohen Geschwindigkeiten, ein Wert, der schwierig auf direktem Weg zu messen ist. Überdies erscheint uns die Konstante K, die von den Bindungskräften der orientierten Moleküle abhängt, geeignet, die Eigenschaften der Suspension zu charakterisieren. In einer anderen bereits erwähnten Mitteilung[41]) konnten wir zeigen, daß diese Konstante leicht meßbar und für technische Zwecke brauchbar ist.

Zusammenfassung.

Es wird über die Ergebnisse von Messungen der inneren Reibung bei verschiedenen Geschwindigkeiten eines Apparates mit rotierenden Zylindern berichtet, die an Paraffinölemulsionen verschiedener Konzentration und an im Handel erhältlichen Emulsionen von Bitumen durchgeführt wurden. Es wurde der Einfluß des p_H, des Dispersitätsgrades und der Konzentration auf den mittleren Reibungskoeffizienten untersucht. In allen diesen Fällen wurden große Unterschiede bei niedrigen Geschwindigkeiten beobachtet, welche sich aber rasch verkleinern, sobald die Geschwindigkeit erhöht wird. Es wurden Hypothesen über die Struktur dieser Emulsionen und jener von Bentonitsuspensionen aufgestellt, die in der vorangegangenen Mitteilung untersucht wurden. Beide Strukturen sind einander ähnlich, und es liegt ihnen eine Gleichung zugrunde, welche die Änderung des Reibungskoeffizienten als Funktion der Geschwindigkeit wiedergibt. Diese Beziehung steht in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Kurven und erlaubt uns die Berechnung von η_∞ für hohe Geschwindigkeiten und einer Konstanten K, die von den Kräften abhängt, welche die Wassermoleküle in der Umgebung der dispersen Teilchen orientieren.

[41]) Loc. cit. [38]).

Aus dem Laboratorium der N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam.

Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration.

Von H. Eilers (Amsterdam, Holland). (Eingegangen am 17. Oktober 1941)

Einführung.

Vor einigen Jahren wurden von Bredée und de Booys und von Houwink und Klaassens[1]) kritische Studien über die für die Beschreibung der Viskosität kolloider Systeme als Funktion der Konzentration, der Solvatation und der Gestrecktheit der Mizelle vorgeschlagenen Formeln veröffentlicht; dabei wurde vorausgesetzt, daß an eine derartige Formel die Forderung zu stellen wäre, daß sie für sehr stark verdünnte Systeme in die von Einstein[2]) theoretisch abgeleitete Beziehung übergehe:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\, C_v,$$

η_r = relative Viskosität; C_v = Volumenkonzentration der dispersen Phase, als Teil des Gesamtvolumens ausgedrückt.

Diese Beziehung gilt bekanntlich nur bei extremer Verdünnung für kugelförmige, nichtverformbare Teilchen.

Auf Grund ihrer Betrachtungen schlugen die genannten Autoren drei Formeln vor; die Verwendbarkeit dieser Formeln wurde an Lösungen von Kunstharzen, Zellulose usw., kurz, von Substanzen mit Mizellen, deren Form und Umfang nicht mit Sicherheit bekannt sind, geprüft, so daß man, indem man der Gestrecktheit und dem Solvatationsfaktor einen nichtkontrollierbaren Wert beimißt, eine Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten erzielen kann, die jedoch keine Beweiskraft für die Richtigkeit der gebrauchten Viskositätsformel hat.

Es kam uns deshalb erwünscht vor, diese Formeln an Hand der Viskosität von Emulsionen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe zu erproben, also mit Hilfe von Systemen, bei denen man bei einer geeigneten Wahl des Ausgangsmaterials über scharfbegrenzte, rein kugelförmige, praktisch nichtsolvatisierte Teilchen verfügt, deren Eigenviskosität unendlich groß in bezug auf die der Wasserphase anzunehmen ist, so daß eine Verformung der Teilchen während der Viskositätsmessung als ausgeschlossen betrachtet werden kann. Bredée und de Booys[3]) haben in-

[1]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937); R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937); R. Houwink, Österr. Chem.-Ztg. **40**, 472 (1937).

[2]) A. Einstein, Ann. Physik IV, **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911); Kolloid-Z. **27**, 137 (1920).

[3]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **91**, 39 (1940).

zwischen einige, früheren Veröffentlichungen von Hatschek und Sibree[4]) entnommene, Daten über die Viskosität von Paraffinölemulsionen mit den nach ihren Formeln berechneten Werten verglichen. Da bei diesen Versuchen die Konzentration innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen variiert wurde (C_v zwischen 0,45 und 0,75), weiter keine Einzelheiten betreffend eventuelle Wasseraufnahme in die Emulsionsteilchen erwähnt werden und schließlich die Viskosität der Ölphase nicht derart hoch war, daß von nicht-verformbaren Teilchen gesprochen werden kann, halten wir es für angebracht, auch unsere Ergebnisse mit Bitumenemulsionen zu veröffentlichen.

Gebrauchte Emulsionen.

Zu dem gestellten Zweck war es notwendig, Emulsionen zu gebrauchen, deren Teilchen möglichst wenig Neigung aufwiesen, zusammenzukleben, wie es vielmals der Fall ist bei emulgatorarmen Emulsionen oder bei Emulsionen, deren Wasserphasen viel Elektrolyt enthalten, weil dadurch abnorme Viskositätserscheinungen, z. B. Plastizität oder Thixotropie auftreten können. Die verwendeten Emulsionen waren also verhältnismäßig seifenreich und enthielten ein gewisses Übermaß Alkali.

Ein zweiter Faktor, dem Rechnung zu tragen war, war der mögliche Unterschied zwischen dem aus der Bitumenkonzentration berechneten Wert für das Gesamtvolumen der Teilchen und dem wirklichen Volumen der dispersen Phase. Gabriel[5]) hat beschrieben, daß, obwohl Bitumen praktisch kein Wasser aufnimmt, die Teilchen von technischen Bitumenemulsionen doch bedeutende Mengen Wasser enthalten können: in den technischen Erdölbitumina kommt nämlich eine äußerst geringe Menge anorganischen, feinverteilten Salzes vor, das bei der Emulgierung, besonders wenn diese schnell verläuft, in den Emulsionsteilchen bleibt. Die sehr geringe, in Bitumen lösliche Menge Wasser erweicht den Salzkristall, der sich zu lösen anfängt; auf diese Weise bildet sich eine osmotische Zelle, bestehend aus einer konzentrierten Lösung, umgeben mit einer semipermeablen Wand: dem Bitumen (durchlässig für Wasser, undurchlässig für Salz); das Ganze befindet sich in einer verdünnten Lösung, der elektrolytarmen Emulgatorlösung. Diese osmotischen Zellen werden weiter Wasser aufnehmen und also solange quellen, bis osmotisches Gleichgewicht zwischen beiden Flüssigkeitsphasen erreicht worden ist; verhältnismäßig große Mengen Wasser, z. B. 20—50 Proz. des Bitumenvolumens, können auf diese Weise der dispersen Phase inkorporiert werden, auf Kosten der Kontinuphase, wodurch die Viskosität der Emulsion stark steigt. Diese osmotische Quellung vollzieht sich bei Zimmertemperatur infolge der hohen Viskosität des Bitumens langsam, bei etwa 70° C erreicht sie jedoch in einigen Tagen praktisch ihren Endwert.

Zum Studium von Viskositätsformeln ist es außerdem erwünscht, daß das Bitumen in Teilchen möglichst gleicher Größe verteilt ist. Dieser Forderung kann bei Emulsionen, die nach technischen Verfahren bereitet worden sind, nur annähernd genügt werden; besonders bei sehr konzentrierten Emulsionen, wie die, welche das Ausgangsprodukt für unsere Untersuchung bildeten, hat man mit einer gewissen Streuung in der Teilchengröße fürlieb zu nehmen.

Für unsere Untersuchung wurden zwei Ausgangsemulsionen bereitet:

A. Eine Emulsion aus einem Bitumen, das arm an wasserlöslichen Substanzen war, nämlich ein praktisch asphaltfreies, sogenanntes Albinobitumen, dessen charakteristische Größen sind:

Erweichungspunkt Ring und Kugel	38° C
Penetration/15° C	35
Penetration/25° C	146
Viskosität/100° C	355 c. s.
Viskosität/20° C	etwa 10^8 c. s.
Spezifisches Gewicht/25/25° C	1,033
Löslichkeit in aromatfreiem Petroleumäther	99 Proz.

Das Bitumen wurde emulgiert in einer Lösung von Kaliumseife flüssigen Harzes mit einem Übermaß Kaliumhydroxyd, bereitet durch Lösung von 30 g flüssigem Harz und 6 g Kaliumhydroxyd pro Liter. Flüssiges Harz[6]) (Tallöl) ist ein Nebenprodukt der Sulfatzellstoffbereitung; es enthält als aktive Bestandteile hauptsächlich ungesättigte Fettsäuren und Harzsäure. Das von uns verwendete Produkt hatte die folgenden Kennzahlen:

Säurezahl	145
Verseifungszahl	160
Proz. Unverseifbare Bestandteile	15
Proz. Fettsäuren	etwa 50
Jodzahl der gereinigten Fettsäuren	123
Säurezahl der gereinigten Fettsäuren	180
Proz. Harzsäuren	etwa 35
wovon unlöslich in 60/80 Benzin (Oxysäuren)	2 Proz.
Säurezahl der Oxysäuren	106
Säurezahl der in Petroleumäther löslichen Harzsäuren	174

[4]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911); J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).

[5]) L. C. Gabriel in: Technical Aspects of Emulsions. A Symposion (London 1935), 130ff.

[6]) M. Dittmer, Z. angew. Chem. **39**, 262 (1926).

Durch Umkristallisieren konnte aus dem kristallinischen Sediment flüssigen Harzes ein Abietinsäurepräparat mit Säurezahl 182 und Schmelzpunkt 154° C bereitet werden.

Zur Emulgierung wurde eine Kolloidmühle vom Hurrell-Typus mit einer Leistung von etwa 2500 kg Emulsion pro Stunde gebraucht.

Die Analyse der erhaltenen Emulsion, nach Aufbewahren während einiger Tagen bei 70° C, ergab die folgenden Resultate:

Wassergehalt	31,2 Proz.
Durchschnittliche Teilchendurchmesser[7])	2,7 μ
Wasseraufnahme im Bitumen, bestimmt durch Zusatz einer bekannten Menge Chlorid und Bestimmung der Konzentration dieses Salzes in der Wasserphase	4 Proz.

Die Klassifikation der Teilchen nach Größe durch Mikroskopie mit Okularmikrometer (1 Skalateil = 3,23 μ) ist in Tab. I aufgenommen.

Tabelle I.

Skalateile	Durchmesser μ	Proz. der Anzahl	Proz. des Volum.
0 — $^1/_2$	0 —1,6	19,5	0,3
$^1/_2$—1	1,6—3,2	53,4	19,8
1 —$1^1/_2$	3,2—4,8	21,4	39,7
$1^1/_2$—2	4,8—6,5	4,2	21,0
2 —$2^1/_2$	6,5—8,1	1,1	11,5
$2^1/_2$—3	8,1—9,7	0,4	7,7
>3	>10	0,0	0,0

Aus dieser Ausgangsemulsion wurden durch Verdünnung mit destilliertem Wasser verschiedene Produkte bereitet, deren Viskosität bestimmt wurde. Bei der Berechnung des Volumenteiles, den die disperse Phase in diesen Produkten einnimmt, wurde angenommen, daß die organischen Säuren der Seife ganz in die Teilchen aufgenommen worden sind, so daß als Volumen der dispersen Phase das Volumen des Bitumens, der Seife und des in den Teilchen vorhandenen Wassers betrachtet werden kann.

Wenn man die Viskositätsmessung innerhalb kurzer Zeit nach der Verdünnung ausführt, kann man annehmen, daß die Wasseradsorption im Bitumen praktisch unverändert geblieben ist, da bei Zimmertemperatur die Diffusion durch das Bitumen äußerst langsam verläuft.

Bei einer verdünnten Emulsion mit einem Wassergehalt 100-a-Gew.-Proz. findet man dann für den Volumenteil disperse Phase:

$$C_v = \frac{1{,}04\,a}{103 - 0{,}03\,a}$$

Der mögliche Fehler in den auf diese Weise berechneten Volumenteilen ist, u. a. durch die möglichen Fehler in der Bestimmung des in den Teilchen aufgenommenen Wassers, etwa 2 Proz. des Volumens der dispersen Phase.

B. Eine auf ähnliche Weise bereitete Emulsion aus einem venezolanischen Handelsbitumen, deren charakteristische Eigenschaften waren:

Erweichungspunkt Ring und Kugel	$39^1/_2{}^0$ C
Penetration/15° C	62
Penetration/25° C	180
Viskosität/100° C	1680 c. s.
Spezifisches Gewicht 25/25° C	1,012
Löslich in aromatfreiem Petroleumäther	87,5 Proz.

Da dieses Bitumen leichter emulgiert als das vorige, wurde eine verdünntere Emulgatorlösung verwendet, nämlich eine die 17,5 g flüssiges Harz und 3,25 g Kaliumhydroxyd pro Liter enthielt. Die Emulsion wurde vor dem Anfang der Untersuchung zwei Tage bei 70° C aufbewahrt.

Die Analyse der Emulsion ergab die folgenden Daten:

Wassergehalt	41,8 Proz.
Durchschnittlicher Teilchendurchmesser	2,2 μ
Wasseraufnahme in den Teilchen, bestimmt durch Zusatz von KCl in 0,2proz. Agarlösung	16,5 Proz.

Für die Klassifikation der Teilchen nach Größe durch Mikroskopie mit Okularmikrometer siehe Tabelle II.

Tabelle II.

Skalateile	Durchmesser μ	Proz. der Anzahl	Proz. des Volum.
0 — $^1/_2$	0 —1,6	26	1
$^1/_2$—1	1,6—3,1	63	53
1 —$1^1/_2$	3,1—4,7	11	46
$>1^1/_2$	>4,7	0	0

Für die Produkte, erhalten durch Verdünnung dieser Ausgangsemulsion mit destilliertem Wasser, kann das Volumen an disperser Phase berechnet werden aus:

$$C_v = \frac{1{,}16\,a}{101 - 0{,}01\,a}$$

Auch bei dieser Emulsion konnte die Genauigkeit der Bestimmung auf 2 Proz. des Volumens der dispersen Phase gestellt werden.

Viskositätsmessungen.

Die Viskosität der Emulsionen wurde mit Hilfe des in Fig. 1 skizzierten Vogel-Ossag-Viskosimeters bestimmt[8]).

[7]) Berechnet aus:
$$\frac{\text{Volumen Bitumen pro Volumeneinheit}}{\text{Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit.}}$$

[8]) R. N. J. Saal in Viscosity Committee of Acad. of Science Amsterdam: A report on Viscosity and Plasticity (1938), 267; S. Erk, Forschungsarbeiten Ver. Dtsch. Ing. **1927**, H. 288; D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Auflage (Berlin 1933), 18.

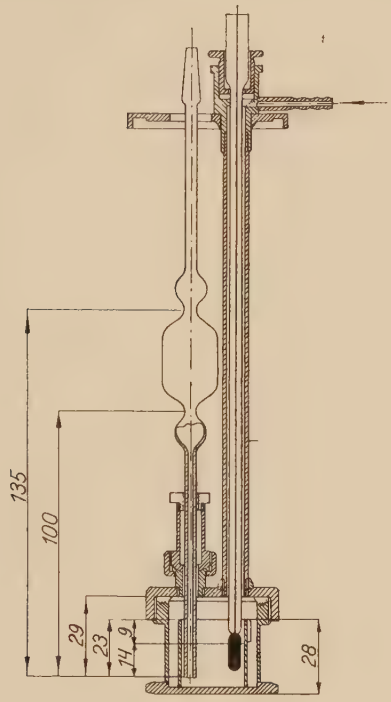


Fig. 1

Die zu untersuchende Substanz befindet sich beim Anfang der Bestimmung im Metallgefäß, das mittels eines Überlaufes bis zu einer konstanten Höhe gefüllt wird; sie wird durch Luft mit einem bestimmten Überdruck in die Kapillare aufgedrückt. Die Fließzeit, zwischen Marken an beiden Seiten der Kugel in der Kapillare, wird gemessen. Der ganze Apparat wird in ein Bad von bestimmter Temperatur (bei unseren Messungen 20° C) gestellt.

Beim Anfang der Beobachtung übt die untersuchte Flüssigkeit einen Gegendruck von 77 mm Flüssigkeit aus, am Schluß des Versuches einen solchen von 121 mm. Dieser Druck beträgt also durchschnittlich 99 mm Flüssigkeit.

Die Kapillaren sind mit einer Flüssigkeit mit spez. Gewicht 0,90 und einem auswendigen Druck von 600 mm Wasser, also mit einem durchschnittlichen effektiven Druck von 510 mm geeicht. Die Viskosität der Flüssigkeit in centi-poises wird aus $\eta = PCt$ berechnet.

Darin ist:

P = Verhältnis der effektiven Drucke bei Eichung und beim Versuch;

C = die bei der Eichung gefundene Konstante für die Kapillare, und

t = Ausströmungszeit in Sekunden.

Einige Daten betreffend die benutzten Kapillaren sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Kapillare	Innendurchmesser in cm	Konstante C	Schubspannung in Dynen an der Wand bei einem Außendruck von (Wasser): 60 cm	120 cm	240 cm	Kürzeste zulässige Ausström.-zeit (Sek.)
A	0,028	0,00464	68	151	316	280
B	0,051	0,0445	124	276	640	120
C	0,056	0,078	136	302	—	85

Die Ergebnisse der Messungen an beiden Emulsionen sind in Tabellen IV und V aufgenommen.

Die Werte sind in Fig. 2 eingetragen. Die bei den beiden Emulsionen gefundenen Werte stimmen gut überein. Für die weiteren Betrachtungen werden hauptsächlich die Werte von Emulsion A gebraucht werden, da das dazugehörige Zahlenmaterial am ausführlichsten ist.

Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Werten, berechnet aus verschiedenen, der Literatur entnommenen Formeln.

In Tabelle VI sind die aus den experimentellen Beobachtungen abgeleiteten Viskositätswerte bei einigen Verdünnungen sowie die nach verschiedenen Formeln berechneten Werte aufgenommen.

a) Vor den Veröffentlichungen von Bredée und de Booys wurde von uns[9]) bei der Berechnung der Viskosität konzentrierter Bitumenemulsionen meistens die Formel von Hatschek-Sibree[4]) angewendet:

$$\eta r = \frac{1}{1 - \sqrt[3]{1{,}4\, C_v}}.$$

Aus Tabelle VI geht hervor, daß diese Formel tatsächlich zwischen $C_v = 0{,}50$ und $C_v = 0{,}65$ die Viskosität von Emulsionen ziemlich gut beschreibt; sie ist jedoch für verdünntere Systeme nicht brauchbar, da sie für extreme Verdünnung

[9]) H. Eilers, Chem. Weekblad **35**, 136 (1938).

Tabelle IV. Emulsion A.

Gewicht-Proz. Bitumen	C_v	Schub-spannung in Dynen	Relative Viskosität bei 20° C
0,0	0,000	68	1,00
10,3	0,105	68	1,26
19,3	0,196	68	1,78
20,2	0,205	68	1,92
29,9	0,304	68	2,56
40,3	0,412	68	4,27
45,0	0,461	68	5,73
49,5	0,508	151	7,95
55,2	0,566	151	11,6
55,2	0,566	124	13,6
60,1	0,618	124	22,5
60,1	0,618	136	23,8
60,1	0,618	302	22,8
62,2	0,639	276	29,7
62,2	0,639	316	32,5
62,2	0,639	640	30,0
63,1	0,648	136	31,6
64,8	0,667	640	44,2
65,0	0,669	136	46,7
65,0	0,669	276	44,6
67,7	0,698	640	79,5
67,8	0,699	302	84
68,8	0,707	276	115
68,8	0,707	580	101

Tabelle V. Emulsion B.

Gewichts-Proz. Bitumen	C_v	Schub-spannung in Dynen an der Wand	Relative Viskosität bei 20° C
39,5	0,459	68	6,5
39,5	0,459	151	6,9
49,8	0,582	124	18,2
49,8	0,582	276	17,7
58,2	0,677	276	69,2
58,2	0,677	302	71,4

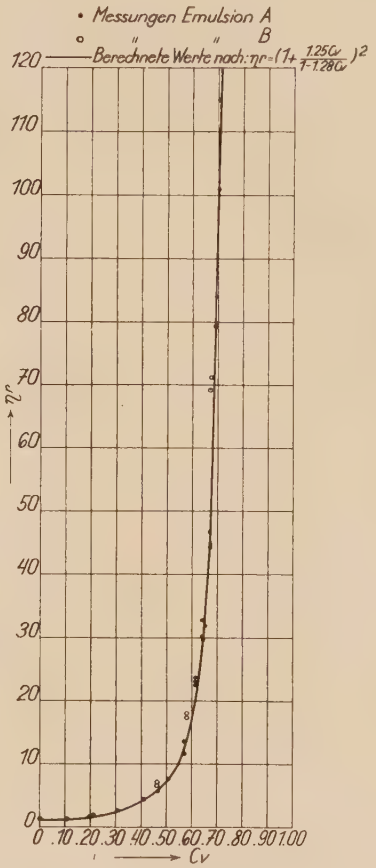


Fig. 2. Beziehung zwischen Konzentration und Viskosität bei Emulsionen.

nicht in die Einstein'sche Formel übergeht. Die von Hatschek gegebene Ableitung der ursprünglichen Formel, in der der Faktor 1,4 noch nicht vorkommt, trifft für unseren Fall nicht zu, da vorausgesetzt wird, daß die Teilchen unter Einfluß der Strömung zu Parallelepipeda verformt werden, was bei der sehr hohen Viskosität der internen Phase unserer Emulsionen (bei 20° C etwa 10^8 *c. s.*) sehr unwahrscheinlich ist.

b) Von Bredée und de Booys wurde die folgende Formel vorgeschlagen:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5}{n} V_0' C_v\right)^n,$$

in der V_0' gegeben wird durch:

$$V_0 = V_0' (1 + V_0' C_v)^{a-1}$$

und in der sie für die Größe n den Wert 6 vorschlagen. Für kugelförmige Teilchen hat die Größe a den Wert 0, für gestreckte Teilchen einen davon abweichenden. V_0 ist die Voluminosität, d. h. das Volumen, das die Einheit Stoff in der unendlich verdünnten Lösung einnimmt. Diese Formel geht für nichtsolvatierte kugelförmige Teilchen über in:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\,C_v}{6\,(1 - C_v)}\right)^6.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte sind gleichfalls in Tabelle VI aufgenommen. Diese Formel kann also angewandt werden zur Beschreibung der Viskosität von Systemen mit kugelförmigen, nichtverformbaren Teilchen, mit C_v zwischen 0,0 und 0,65; bei höheren Werten von C_v sind die berechneten Viskositätswerte jedoch zu niedrig. Aus diesen Untersuchungen ist selbstverständlich nicht zu schließen, inwieweit die von den Autoren gewählte Beziehung zur Gestrecktheit der Teilchen richtig ist.

Diese Formel weicht von der von Baker[10]) vorgeschlagenen:

$$\eta_r = (1 + a\,C_v)^k,$$

wovon die Philippoff' und Heß'sche Formel[11]):

$$\eta_r = \left(1 + \frac{a}{8}\,C_v\right)^8$$

einen speziellen Fall darstellt, dadurch ab, daß sie die Viskosität als Funktion des Verhältnisses der beiden Phasen statt des Gehaltes an disperser Phase ausdrückt. Die Formel von Philippoff und Heß, die kürzlich von Takei und Erbring[12]) zur Anwendung bei Lösungen organischer hochmolekularer Stoffe mit gestreckten Teilchen ausgearbeitet wurde, gibt, wenn für die Konstante a der Wert 2,5 benutzt wird, wodurch sie für unendliche Verdünnung in die Einstein'sche Formel übergeht, zu niedrige Werte für die konzentrierten Emulsionen (siehe Tabelle VI).

c) Neben der obenerwähnten Formel gaben Bredée und de Booys eine zweite mögliche Viskositätsformel, wobei sie von der Arrhenius-Formel[13]):

$$\log \eta_r = k\,C_v$$

ausgingen und diese umarbeiteten zu:

$$\log \eta_r = k'\,C_v,$$

wobei k' gegeben wird durch:

$$k = k'\,(1 + C_v + 0{,}1\,k'\,C_v)^{A-1},$$

in der A ein Gestrecktheitsfaktor ist, der für kugelförmige Teilchen 0 beträgt und

$$k' = \frac{2{,}5}{2{,}3}\,V_0 \quad (2{,}3 = \ln 10).$$

Für kugelförmige, nichtsolvatisierte Teilchen wird diese Formel:

$$\log \eta_r = \frac{2{,}5\,C_v\,(1 + C_v)}{2{,}3\left(1 - \frac{0{,}25}{2{,}3}\,C_v\right)} = \frac{1{,}087\,C_v\,(1 + C_v)}{1 - 0{,}1087\,C_v}.$$

In Tabelle VI sind einige nach dieser Formel berechnete Viskositätswerte aufgenommen; es stellt sich heraus, daß diese Werte über die ganze Reihe zu niedrig sind, was sich besonders bei den höheren Konzentrationen bemerkbar macht.

Da es uns scheinen wollte, daß der Faktor 0,1, der in der Formel vorkommt, ziemlich willkürlich gewählt worden war, haben wir untersucht, ob ein anderer Wert für diesen Faktor einen besseren

Tabelle VI.

C_v	Viskosität nach Beobachtungen an Emulsion A	Formel: Hatschek-Sibree $\eta_r = \frac{1}{1 - \sqrt[3]{1{,}4\,C_v}}$	Bredée und de Booys I $\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\,C_v}{6\,(1 - C_v)}\right)^6$	Bredée und de Booys II $\log \eta_r = \frac{2{,}5\,C_v\,(1 + C_v)}{2{,}3\left(1 - \frac{0{,}25}{2{,}3}\,C_v\right)}$	Idem, modifiziert zu $\log \eta_r = \frac{2{,}5\,C_v\,(1 + C_v)}{2{,}3\,(1 - 0{,}365\,C_v)}$	Philippoff und Heß $\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5}{8}\,C_v\right)^8$
0,10	1,25	(2,1) *)	1,28	—	1,33	1,3
0,20	1,84	— *)	1,81	—	—	1,6
0,30	2,55	— *)	2,67	—	3,0	2,3
0,40	4,0	(5,7) *)	4,3	—	5,2	2,6
0,50	7,6	8,9	8,0	7	10	3,2
0,55	11,0	12,0	11,9	—	13,0	—
0,60	18,0	17,6	18,2	—	21,5	4,0
0,65	34	32,2	31	19	34	—
0,70	90	150	60	25	50	4,9
0,75	—	∞	130	—	95	—

*) Außerhalb des Gültigkeitsgebiet.

[10]) F. Baker, J. chem. Soc. London **103**, 1653 (1913).

[11]) W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 237 (1935).

[12]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 322 (1941).

[13]) S. Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 285 (1887); E. G. Richardson, Kolloid-Z. **65**, 32 (1933).

Anschluß an die Beobachtungen ergeben würde; bei dieser Berechnung wurde davon ausgegangen, daß bei $C_v = 0{,}65$ die relative Viskosität 34 betragen würde; der obenangeführte Faktor wird dann 0,335 und die Formel:

$$\log \eta_r = \frac{1{,}087\, C_v\,(1 + C_v)}{1 - 0{,}365\, C_v}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte stimmen zwar besser mit den gefundenen Werten überein als diejenigen der ursprünglichen Formel, aber für die niedrigeren Konzentrationen sind sie doch zu hoch, für die höheren Konzentrationen zu niedrig. Es kommt uns vor, daß es wenig Sinn hat, weiter danach zu suchen, eine solche empirische Formel derart zu modifizieren, daß sie vollkommen genügt.

d) Von Houwink und Klaassens[14]) wurde auf die dritte mögliche Form für eine allgemeine Viskositätsformel hingewiesen, wobei die Papkov'sche Formel[15])

$$\log \eta_r = k\, C_v^{\,a}$$

zu einer allgemeineren Form umgearbeitet wird:

$$\log \eta_r = \frac{\varkappa_1 + \varkappa_2 p^6}{1 + p^6}\, C_v^{\frac{\alpha_1 + \alpha_2 p^6}{1 + p^6}},$$

in der $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, α_1 und α_2 Konstanten sind, und zwar derart gewählt, daß für verdünnte Systeme mit einer Konzentration kleiner als C_{vg} gelten würde:

$$\log \eta_r = \varkappa_1 C_v^{\alpha_1}, \text{ in der } \alpha_1 = 1 \text{ und } \varkappa_1 = \frac{2{,}5}{2{,}3} V_0 D,$$

D = Formkonstante; während oberhalb dieses kritischen Grenzgebietes gelten würde:

$$\log \eta_r = \varkappa_2 C_v^{\alpha_2},$$

Dies kann man erreichen, indem man $p = \frac{C_v}{C_{vg}}$ sein läßt.

Die Autoren geben an, daß der Faktor α_2 zwischen 0,70 und 1,18 schwankt und für kugelförmige Teilchen 1,18 beträgt. Um die Brauchbarkeit dieser Formel bei Bitumenemulsionen zu prüfen, haben wir für die bei unseren Untersuchungen gefundenen Werte die entsprechenden Werte für $\varkappa_2$ berechnet aus:

$$\varkappa_2 = \log \eta_r / C_v^{1{,}18}.$$

Diese Werte sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Wenn man die in dieser Tabelle aufgenommenen berechneten Werte näher betrachtet, stellt es sich heraus, daß für $C_v = 0{,}20$ bis $C_v = 0{,}40$ ein ziemlich konstanter Wert für $\varkappa_2$ gefunden wird,

Tabelle VII.

C_v	ηr	$\varkappa_2$
0,10	1,25	1,47
0,20	1,84	1,78
0,30	2,55	1,71
0,40	4,0	1,77
0,50	7,6	2,02
0,55	11,0	2,18
0,60	18,0	2,25
0,65	34	2,54
0,70	90	2,99

nämlich etwa 1,75. Bei verdünnteren Dispersionen ($C_v = 0{,}10$) ist die Konstante niedriger, was darauf hindeuten könnte, daß man sich hier in dem Gebiete befindet, in dem die Größen $\varkappa_1$ und α_1 eine vorherrschende Rolle spielen; auch oberhalb $C_v = 0{,}40$ treten jedoch bedeutende Abweichungen auf: die berechnete Größe $\varkappa_2$ nimmt bei steigendem Wert von C_v regelmäßig zu. Zur Illustration der Bedeutung der Abweichung des Wertes von C_v diene, daß bei Berechnung der relativen Viskosität bei $C_v = 0{,}70$ mit $\varkappa_2 = 1{,}75$, ein Wert von 13 gefunden wird, während die Messung 90 ergibt.

Wenn man einen anderen Wert für α_2 wählt, kann man etwas bessere Ergebnisse erzielen, z. B. $\varkappa_2 = 4{,}41$ und $\alpha_2 = 2{,}29$. Eine solche Formel mit wenigstens zwei empirischen Konstanten, die für verdünnte Systeme noch einigermaßen künstlich ausgedehnt werden muß, hat unseres Erachtens nach keinen großen Wert.

Auch Houwink und Klaassens[16]) haben ihre Formel auf unsere Messungen über Bitumenemulsionen angewandt und sind zu der Schlußfolgerung gekommen, daß es für diese Emulsionen drei Konzentrationsgebiete gibt, und zwar ein niedriges, wofür in bekannter Weise α_1 gilt, ein mittleres zwischen etwa 20 und 45 Proz. Konz., wofür $\alpha_2 = 1{,}18$ gefunden wird, und ein hochkonzentriertes zwischen etwa 55 und 77 Proz., wofür eine neue Konstante α_3 eingeführt werden soll. Für α_3 wurde bei Bitumenemulsion *A* der Wert 2,60 gefunden. Die genannten Autoren sind sich bewußt, daß hier ein ganz neuer Gesichtspunkt hinzukommt, und sie werden bald in einer eingehenden Veröffentlichung hierauf Rücksicht nehmen.

Anforderungen, denen eine allgemeine Formel für die Viskosität peptisierter Dispersionen mit nichtverformbaren runden Teilchen genügen soll.

Neben der von Bredée und de Booys und von Houwink und Klaassens in den Vorder-

[14]) Siehe Fußnote 1.
[15]) S. Papkov, Kunststoffe **25**, 253 (1935).
[16]) Privatmitteilung, die bald veröffentlicht wird.

grund gestellten Anforderung, daß die allgemeine Formel bei niedrigen Werten von C_v in die Einstein'sche übergehen sollte, gilt auch, daß die Viskosität sehr konzentrierter Systeme auf richtige Weise zum Ausdruck zu bringen ist.

Man kann sich nun fragen: bildet die hohe Viskosität, die für derartige Systeme bei unseren Messungen gefunden wurde, vielleicht eine Andeutung für das Auftreten von Komplikationen, z. B. weil die in einem konzentrierten System vorhandenen Teilchen ineinander anziehendes Kraftfeld kämen, und man also nicht mehr von gegenseitig frei beweglichen Teilchen sprechen dürfte?

Wir sind der Meinung, daß dies nicht der Fall ist, und daß der Verlauf der Viskositätskonzentrationskurve eine Folge der immer kompakter werdenden Lage der Teilchen ist, wodurch Bewegung in immer stärkerem Maße gehindert wird.

Die kubische Stapelung[17]) (Fig. 3) gibt die dichteste ganz regelmäßige Ordnung gleichgroßer Teilchen an, wobei Teilchen in drei gegenseitig senkrechten Flächen ungehindert in alle in diesen Flächen gelegenen Richtungen übereinander schieben können; wenn die Lage noch dichter ist, werden nur Bewegungen in einige Richtungen möglich sein.

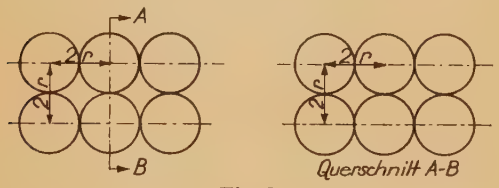


Fig. 3

Bei der kubischen Stapelung beträgt C_v 0,52, bei weiterer Zunahme von C_v kann man also erwarten, daß der Strömungswiderstand bedeutend ansteigen wird. Je nachdem C_v größer wird, nimmt die Möglichkeit für geradlinige Bewegung der Teilchen weiter ab, die äußerste Grenze wird bei einer Ordnung der Teilchen, wie in Fig. 4 dargestellt, erreicht. Dabei liegen die Teilchen in den übereinander gleitenden Flächen in Dreieckverband, während die Flächen gegenseitig auf einem derartigen Abstand voneinander liegen, daß sie sich bei Bewegung in die drei durch Pfeile angegebenen Richtungen gerade übereinander schieben können, so daß also eine Kugel beim Passieren zwei Kugeln der unten- und obenliegenden Fläche berührt (Flächenabstand: $^1/_2\, r\sqrt{13}$). Diese Packung stimmt überein mit $C_v = 0{,}67$. Bei

[17]) E. Manegold, R. Hofmann u. K. Solf, Kolloid-Z. 56, 142 (1931).

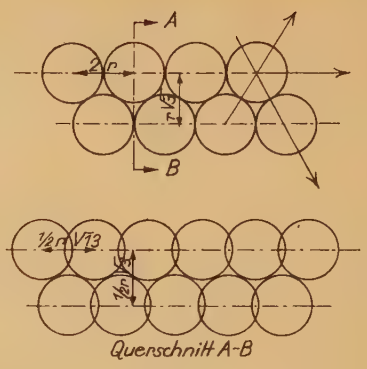


Fig. 4

dieser Packung wird die Strömung der Flüssigkeit also bereits sehr gehindert, geradlinige Bewegung von in Flächen geordneten Teilchen ist dann nur noch in sehr besonderen Fällen möglich. In konzentrierteren Systemen ist Strömung nur möglich in Verbindung mit nichtgeradliniger Bewegung der Teilchen. Sobald die dichteste Kugelstapelung erreicht worden ist, wobei Kugeln in einer Fläche im Ruhezustand drei Kugeln der unten- und drei Kugeln der obenliegenden Fläche berühren (siehe Fig. 5), ist keine Bewegung mehr möglich; die Viskosität ist also unendlich. Bei dieser Stapelung beträgt C_v 0,74.

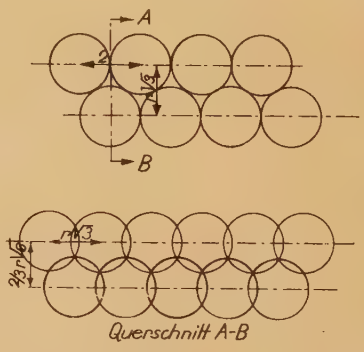


Fig. 5

Auf Grund dieser Betrachtungen über den freien Raum in einem solchen System kommt man zu der Schlußfolgerung, daß die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Volumenteil disperse Phase darstellt, eine Asymptote haben muß bei $C_v = 0{,}74$, wenn die disperse Phase aus nichtverformbaren runden Teilchen gleicher Größe besteht; die 6. Potenzgleichung von Bredée und de Booys, die von den untersuchten Gleichungen noch am besten genügte, hat die Asymptote jedoch bei $C_v = 1{,}00$.

Prof. Dr. W. J. D. van Dijck hatte die Freundlichkeit, Verfasser darauf aufmerksam zu machen, daß beiden genannten Bedingungen für eine allgemeine Viskositätskonzentrationskurve entsprochen wird durch die Formel:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, C_v}{2\left(1 - \frac{C_v}{0{,}74}\right)}\right)^2 = \left(1 + \frac{1{,}25\, C_v}{1 - 1{,}35\, C_v}\right)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Werte für die Viskosität (siehe Tabelle VIII) sind besonders in den höheren Werten höher als die von uns gefundenen, was damit zusammenhängen könnte, daß bei der von uns untersuchten Emulsion die Teilchen nicht alle gleich groß waren, so daß die dichteste Packung bei einem etwas höheren Wert von C_v erreicht wird. Wenn man die obenstehende Formel schreibt

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1{,}25\, C_v}{1 - a\, C_v}\right)^2,$$

so erhält man bei einem Wert $a = 1{,}28$ einen vorzüglichen Anschluß zwischen den gefundenen und den berechneten Werten für Emulsion A; dieser Wert für a dürfte darauf hinweisen, daß die dichteste Kugelstapelung bei dieser Emulsion bei $C_v = 0{,}78$ erreicht wird. Die Abweichung vom Werte $a = 1{,}35$ würde dann als Maß für die Heterogenität des Systems gelten. Zu bemerken ist, daß dieser Faktor für Emulsion B, die gleichmäßiger dispers war als A, 1,30 betragen würde.

Tabelle VIII.

C_v	Viskosität berechnet nach: $\eta_r = \left(1 + \frac{1{,}25\, C_v}{1 - 1{,}35\, C_v}\right)^2$	$\eta_r = \left(1 + \frac{1{,}25\, C_v}{1 - 1{,}28\, C_v}\right)^2$	Wert gefunden für Emulsion A
0	1,0	1,0	1,0
0,1	1,31	1,31	1,25
0,2	1,80	1,79	1,84
0,3	2,65	2,58	2,55
0,4	4,35	4,10	4,0
0,5	8,54	7,48	7,6
0,55	13,5	11,0	11,0
0,60	24,5	17,9	18,0
0,65	58,2	34,1	34
0,70	287	88,5	90
0,707	417	106	108

Experimentelle Daten werden ausweisen müssen, wie diese Formel am besten für Dispersionen mit nichtkugelförmigen Teilchen anwendbar zu machen ist.

Zusammenfassung.

Die von Bredée und de Booys und von Houwink und Klaassens vorgeschlagenen Formeln zur Beschreibung der Viskosität disperser Systeme werden verglichen mit Bestimmungen der Viskosität von Dispersionen mit runden, nichtverformbaren Teilchen, deren Gesamtvolumen bekannt war, normal von Emulsionen hochviskoser Kohlenwasserstoffe. Von diesen Formeln gab die 6. Potenzgleichung von Bredée und de Booys

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, C_v}{6\,(1 - C_v)}\right)^6$$

den besten Anschluß an die experimentell gefundenen Werte; für sehr konzentrierte Systeme, $C_v > 0{,}65$, ergibt sie jedoch zu niedrige Werte.

Aus Betrachtungen über die Füllung des Raumes mit nichtverformbaren Kugeln gleicher Größe geht hervor, daß bei Werten von $C_v = > 0{,}74$ keine Strömung einer Dispersion derartiger Kugeln mehr stattfinden kann, so daß die Viskositäts-Konzentrations-Kurve eine Asymptote besitzen muß bei $C_v = 0{,}74$. Übrigens soll die Formel dieser Kurve für unendlich kleine Werte von C_v in die Einstein'sche:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\, C_v$$

übergehen.

Auf Grund dieser Betrachtungen wird als Viskositätsformel für ein derartiges System vorgeschlagen:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, C_v}{2\,(1 - 1{,}35\, C_v)}\right)^2.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte der Viskosität sind etwas höher als die gefundenen, was darauf zurückzuführen wäre, daß bei der untersuchten Dispersion die Größe der Teilchen noch ziemlich stark schwankte. Die erhaltenen Werte sind für die Emulsion A in sehr guter Übereinstimmung mit der Formel:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, C_v}{2\,(1 - 1{,}28\, C_v)}\right),$$

während für die Emulsion B, die etwas gleichmäßiger war, dieser Faktor 1,30 betragen würde.

Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin“.

Von Manfred von Ardenne (Berlin) und Hans H. Weber (Königsberg).[1])

(Eingegangen am 17. Oktober 1941)

Es ist für die Kenntnis tierischer Bewegungsvorgänge wichtig, Form und Formart der Myosinteilchen zu kennen. Denn das Myosin — das kontraktile Eiweiß des Skelettmuskels (1) — ist der einzige, bisher isolierte Eiweißkörper, dessen Teilchen im Gewebsverband sich aktiv kontrahieren (1).

Myosin besteht nach seinem mechanischen (2), polarisationsoptischen (2) und röntgenoptischen (3) Verhalten aus Fadenmolekeln. Diese sind im doppelbrechenden Abschnitt des Muskels, im Myosinkunstfaden und ziemlich sicher auch in undenaturierter Lösung (1) zu Eiweißstäbchen mit einer Eigendoppelbrechung von $6 \cdot 10^{-3}$ zusammengefaßt (1). Im Myosinfaden läßt sich die Dicke dieser Stäbchen gleich 4,5 $\mu\mu$ schätzen. Der osmotische Druck von Myosinlösungen entspricht einem Teilchengewicht $\approx 10^6$ (9). Danach sollte ein Eiweißstäbchen höchstens 4,5 $\mu\mu$ dick und mehr als 50 $\mu\mu$ lang sein. Solche Stäbchen ordnen sich im Muskel und im Kunstfaden zu Fibrillen hintereinander — von hoher Zerreißfestigkeit $\sim$ 10 kg/qmm im trockenen Zustand, von 0,1 kg/qmm bei dem physiologischen Wassergehalt des makroskopischen Fadens von 80 Proz. (2).

Damit tritt neben die Frage nach der Form der einzelnen Mizelle die Frage nach ihrer Verknüpfung, das aber bedeutet: die Frage nach der Dicke des dünnsten denkbaren Mizellfadens. Wir nennen diesen den „Elementarfaden“. Bei Gelatine (4) und Zellulose (5) kommt die Verknüpfung der Mizellen fast sicher dadurch zustande, daß die sehr langen Fadenmolekeln durch mehrere Einzelmizellen hindurchziehen (sog. Fransentheorie). Die Mizellen in Querschnitten verschiedener Höhe werden dadurch vernetzt (4, 5) (siehe Fig. 1). Ein solcher Faden braucht also in jedem Querschnitt mehr als eine Mizelle: Die Dicke des Elementarfadens ist größer als der Querdurchmesser der Mizelle. Bei Verknüpfung durch Nebenvalenzen bestehen zwei Möglichkeiten. 1. Die einzelnen Mizellen schließen sich mit ihren Enden zusammen: die Dicke des Elementarfadens ist gleich der Dicke der einzelnen Mizelle (des einzelnen Eiweißstäbchens). Das ist möglich, wenn die Stäbchen mit ihrer Mindestlänge von 500 Å auf 35 bis 50 Å molekular ausgefranst sind und die Molekülfransen der benachbarten Mizellen zusammenkristallisieren (siehe Fig. 2a)[2]). Bei

Fig. 1

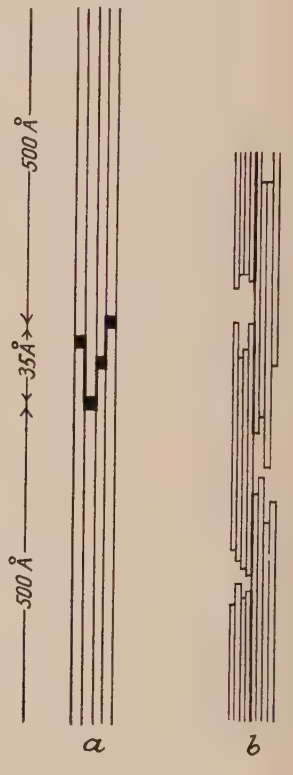


Fig. 2

Fig. 1. Verknüpfung der Mizellen durch durchgehende Fadenmoleküle nach Gerngroß, Frey-Wyssling, Kratky u. a.; die Striche bedeuten die Fadenmoleküle, die parallelen Strichbündel die Mizellen.

Fig. 2. a) Mizellverknüpfung durch die Nebenvalenzen von Molekülfransen; b) durch die Nebenvalenzen der Seitenflächen der Mizellen; stark ausgezogene Linien = Berührungsflächen der Mizellen.

[1]) Die elektronenmikroskopische Untersuchung fand im Laboratorium von Ardenne, Berlin-Lichterfelde statt. Für die Überlassung eines Arbeitsplatzes für den präparativen Teil der Arbeit sind wir dem Direktor des physiologisch-chemischen Institutes der Universität Berlin, Herrn Prof. Dr. med. et phil. Lohmann, zu herzlichem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung unserer Arbeit.

[2]) Der Wert von 35 Å ergibt sich aus der Zerreißfestigkeit des Myosinfadens in trockenem Zustand. Sie beträgt mit 10 kg pro qmm etwa $^1/_{10}$ des Wertes der Zellulose. Zellulosemolekeln aber müssen auf eine Länge von 70 Glukoseresten (6) ($\sim$350 Å) einander

solchem Bau können die Stäbchen einzeln in Lösung gehen, ohne daß dabei ihre Struktur wesentlich gestört wird. 2. Die Mizellen sind verknüpft durch die Nebenvalenzen ihrer Seitenflächen, so daß die einzelnen Stäbchen überlappen (siehe Fig. 2b): Der Elementarfaden ist dicker als das einzelne Stäbchen (Mizelle).

Das gegenwärtige Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes läßt es nicht ganz unmöglich erscheinen, daß eine einzelne Eiweißmizelle von 5 $\mu\mu$ Dicke und 50 $\mu\mu$ Länge eben wahrnehmbar ist, bietet Aussicht, einen Elementarfaden derselben Dicke zu identifizieren, und läßt es voraussehen, daß ein Elementarfaden doppelter Dicke mit mehreren Mizellen im Querschnitt sogar roh ausgemessen werden kann — wenigstens nach Behandlung mit Osmiumoxyddampf (7).

Die feine Verteilung, bei der Elementarteilchen erkannt werden können, ergibt sich nur, wenn sehr verdünnte Myosinlösungen auf der Folie getrocknet werden. Da Myosin nur in Salzlösungen einer Ionenstärke $\gtrsim 0{,}4\,\mu$ löslich ist, ist die Salzkonzentration 100—1000mal größer als die Myosinkonzentration. Also wird das Salz nach der Osmiumfixation von der Folie heruntergewaschen.

Fig. 3 zeigt bei einer Myosinkonzentration $\sim 10^{-4}$ (im Tropfen!) ein Netzwerk feiner Fäden, Fig. 4 bei einer Konzentration $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Einzelfäden. Sonst unterscheiden sich die Bilder wenig, obwohl die Präparate sehr verschieden sind. Für Fig. 3 ist das Myosin mit KCl extrahiert und 5mal aus KCl umgefällt, für Fig. 4 nach Extraktion mit Kaliumphosphat nur 2mal aus Phosphat umgefällt. Infolgedessen ist das Präparat der Fig. 3 frei von niedermolekularem Eiweiß, während das andere Präparat noch $^1/_{130}$ des Myosins an solchen Eiweißkörpern enthält. Schließlich ist das Myosin der Fig. 3 bei einer Ionenstärke von 0,14 μ, das Myosin der Fig. 4 von 0,09 μ umgefällt. Auf beiden Bildern sind die Fäden meist mehrere Tausend $\mu\mu$ lang und fast ausnahmslos zwischen 5 und 10 $\mu\mu$ dick, wobei die Dicke der Hauptfäden nahe an 10 $\mu\mu$, die der feinen Aufzweigungen (vgl. Fig. 4) nahe

Fig. 3. Myosinlösung von der Konzentration 10^{-4} in Kaliumphosphat 0.45 μ (0,16 mol.) von p_H 8, zweimal umgefällt, scharf zentrifugiert, Osmium fixiert, gewaschen; Niedermolekulares Eiweiß/Myosin = $^1/_{103}$. Vergrößerung: $5 \cdot 10^4$, elektronenoptisch $1 \cdot 10^4$.

an 5 $\mu\mu$ liegt*). Bei annähernd quadratischem Querschnitt sind die Hauptfäden mit dem Querschnitt 100 $\mu\mu^2$ viermal so dick wie der obere Grenzwert des einzelnen Eiweißstäbchens vom Querschnitt 25 $\mu\mu^2$. Sie sind sicher nicht die Elementarfäden; denn sonst wären die dünneren Aufzweigungen unmöglich. Die Häufigkeit und Gleichmäßigkeit dieser Fäden läßt sie aber trotzdem als eine bevorzugte Mizellkonfiguration erscheinen.

Näher liegt es, die feinen Aufzweigungen als Elementarfäden anzusehen*). Wird für die Mizelle der obere Grenzwert der Dicke von annähernd 5 $\mu\mu$ eingesetzt, so wären diese Elementarfäden gleichzeitig Fäden aus einzeln aneinandergereihten Stäbchen. Zur Vorsicht mahnen allerdings

anliegen. Nur dann reicht die Berührungsfläche für den Kontakt der notwendigen Zahl polarer Gruppen aus. Beim Myosin mit seiner zehnmal kleineren Zerreißfestigkeit sollte daher die zehnmal kleinere Berührungsfläche von der Länge ~35 Å Platz für eine ausreichende Anzahl von Nebenvalenzbindungen bieten. Hierbei ist die plausible Annahme gemacht, daß die Zahl der Gruppen mit Nebenvalenzaffinität in der Raumeinheit trocknen Myosins und in der Raumeinheit Zellulose von ähnlicher Größe ist.

*) Die feinen Aufzweigungen sind im Druck leider nur zu ahnen, auf der photographischen Platte und im Originalabzug sind sie schwach, aber eindeutig erkennbar.

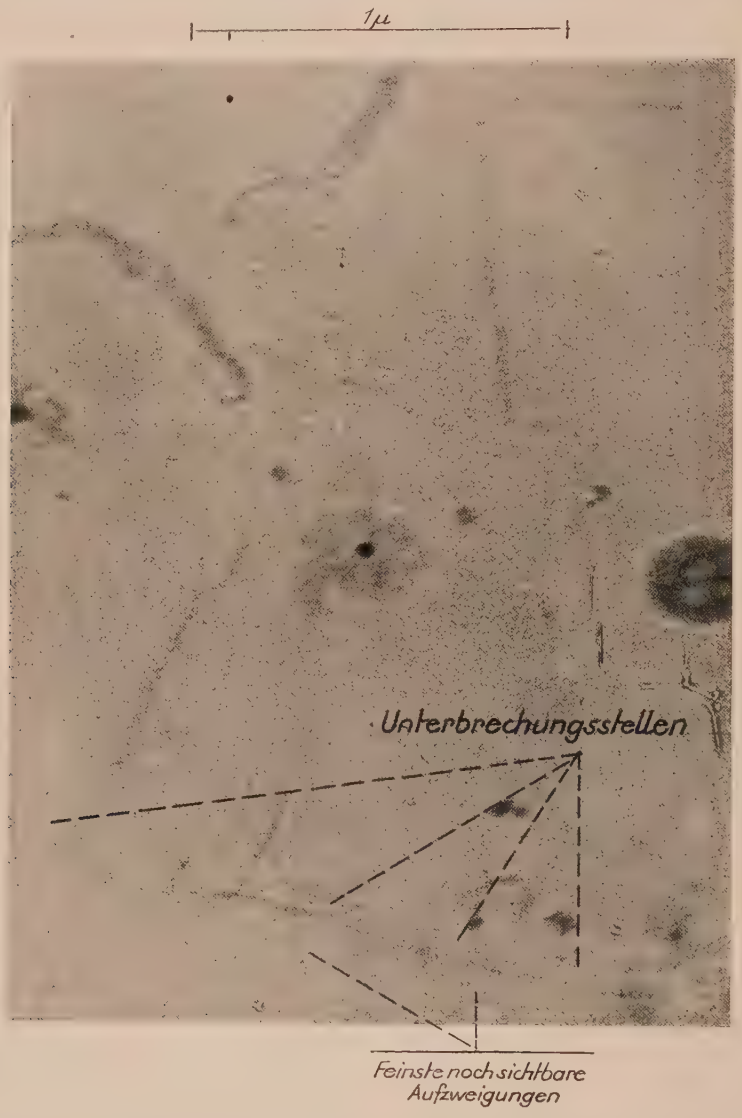


Fig. 4. Myosinlösung von der Konzentration $3 \cdot 10^{-5}$ in 0,32 μ (0,32 mol.) KCl von p_H 8, 5. Umfällung, scharf zentrifugiert, Osmium fixiert, gewaschen, frei von niedermolekularem Eiweiß. Vergrößerung: wie Fig. 3.

die Fadenunterbrechungen der Fig. 4. Man könnte sie einfach als Zerreißungen ansehen — durch Verziehen der Folie beim Trocknen. [Der Myosinfaden selbst wird beim Trocknen nicht kürzer (1).] So starke Verziehungen sollten aber nach unseren Erfahrungen lange vor dem Fadenriß zu einem Riß der extra dünnen Folie führen. Außerdem sollten die Fadenenden am Riß seitliche Verschiebungen erleiden. Wenn es sich aber nicht um Risse handelt, muß die Geschlossenheit des Fadenzuges darauf beruhen, daß die einzelnen Fadenstücke von elektronenoptisch unsichtbaren, d. h. sehr dünnen Verbindungen zusammengehalten werden. Wenn diese Verbindungen keine Einzelmoleküle, sondern Mizellen sind, würde die mizellare Dicke wesentlich kleiner sein als der obere Grenzwert von 5 $\mu\mu$[3]), und auch die Aufzweigungen würden dann noch mehrere Mizellen im Querschnitt enthalten. Eine weitere Diskussion dieser Fragen ist bei dem gegenwärtigen Auflösungsvermögen[3]) des Elektronenmikroskopes müßig. Immerhin ergibt sich: Die feinsten sichtbaren Fäden erreichen die Größenordnung der

[3]) Unter den heutigen Betriebsbedingungen ergeben Eiweißfäden von unter 5 $\mu\mu$ Durchmesser auf den benutzten Kollodiumfolien von etwa 5 $\mu\mu$ Dicke einen so geringen Kontrast, daß sie sich der Wahrnehmung entziehen.

Stäbchendicke. Dies aber spricht (s. o.) mehr für eine Aneinanderreihung der Mizellen durch Nebenvalenzen als durch Hauptvalenzen. Dafür spricht aber auch die außerordentliche Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Quellung (s. o.) und die reversible Löslichkeit von Myosingebilden in geeigneten Salzlösungen (1).

Es ist schon lange bekannt (8), daß eine Anzahl von Stoffen die Strömungsdoppelbrechung von Myosinlösungen vernichtet. Vom Harnstoff ist außerdem bekannt, daß er das Teilchengewicht von etwa 10^6 auf 10^5 herabsetzt (9). Wir finden, daß Myosinlösungen, die in 2 m Harnstoff ihre Strömungsdoppelbrechung in einer Minute zum größten Teil, in weniger als einer Stunde ganz verloren haben, nicht wieder strömungsdoppelbrechend werden, wenn der Harnstoff durch tagelange Dialyse gegen 0,6 m KCl-Lösung vollständig entfernt wird. Elektronenmikroskopisch ergibt sich dann das Bild 5: Keine erkennbaren Fäden mehr, nur eine undeutliche Textur, von der sich nicht sagen läßt, ob es sich um statistisch geknäuelte Fadenmolekeln oder um kurze Bruchstücke von Mizellen dandelt.

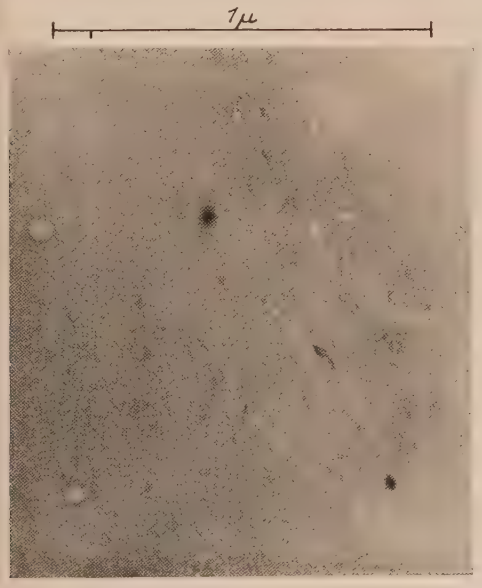


Fig. 5. Fünfmal umgefällte Myosinlösung in 0,5 mol. KCl von p_H 8, 1 Proz. Myosin, frei von niedermolekularem Eiweiß auf 2 mol. Harnstoff gebracht. Auf den Objektträger aufgetragen nach Entfernung des Harnstoffes durch Dialyse gegen 0,6 mol. KCl, Verdünnung auf Myosinkonzentration 10^{-4}; Osmiumfixierung und Waschung. Vergrößerung: wie Fig. 3 und Fig. 4.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß fein verteiltes Myosin auf der Folie des Elektronenmikroskopes aus feinen Fäden besteht. Diese Fäden sind meist mehrere Tausend $\mu\mu$ lang und in der Regel 5—10 $\mu\mu$ dick. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß bestimmte Lücken in diesen Fäden von Verbindungen überbrückt werden, die durch ihre Feinheit elektronenoptisch unsichtbar sind. Die Fäden von 5 $\mu\mu$ Dicke und die vermuteten noch feineren Fäden sind in ihrer Dicke ähnlich der Dicke des einzelnen Eiweißfädchens. Es erscheint also möglich, daß nicht nur Mizellbündel, sondern auch einzelne Mizellen sich zu Fäden aneinanderreihen können. Die Bedeutung dieser Tatsache für die Frage nach der Verknüpfung der Mizellen wird diskutiert.

Es wird ferner gezeigt, daß die bekannte Vernichtung der Strömungsdoppelbrechung des Myosins durch Harnstoff irreversibel ist und daß ebenso irreversibel die beschriebenen Fäden durch Harnstoff zerstört werden.

Schrifttum.

1. Vgl. z. B. H. H. Weber, Erg. Physiol. **36**, 109 (1934); Naturwiss. **27**, 33 (1939).
2. H. H. Weber, Pflügers Arch. **235**, 206 (1934); Naturwiss., a. a. O.; E. Wöhlisch, Naturwiss. **28**, 305 und 326 (1940).
3. G. Boehm und H. H. Weber, Kolloid-Z. **61**, 269 (1932); W. T. Astbury und S. Dickinson, Nature (London) **135**, 95, 1765 (1935).
4. O. Gerngroß, K. Hermann und W. Abitz, Z. physik. Chem., Abt. B **10**, 371 (1930).
5. Z. B. Baule, Kratky und Treer, Z. physik. Chem., Abt. B im Druck (1941) oder O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940).
6. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie, II. Bd., Die hochpolymeren Verbindungen (1940), 312.
7. M. von Ardenne, H. Friedrich-Freksa und E. Schramm, Arch. ges. Virusforschg **2**, 80 (Leipzig 1941).
8. A. von Muralt und J. T. Edsall, J. of. biol. Chem. **89**, 351 (1930); J. T. Edsall, J. P. Geenstein und J. W. Mehl, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1613 (1939); J. T. Edsall und J. W. Mehl, J. of biol. Chem. **133**, 409 (1940).
9. H. H. Weber und R. Stöwer, Biochem. Z. **204**, 269 (1933).

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Die Sorptionskurve isotroper Zellulose. (Zugleich: Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.)

Von P. H. Hermans[1]) *(Breda-Ginneken, Holland).*

(Eingegangen am 18. September 1941)

1. Ziel dieser Arbeit.

Mit Rücksicht auf sorgfältigere Dehnungsversuche mit isotropen Zellulosefäden bei genau abgestimmten Quellungsgraden unterhalb von $q = 2{,}5$[2]) (siehe die nachstehende Arbeit) sollten völlig isotrope lufttrockene Fäden hergestellt und in genau kontrollierter Weise auf verschiedene Feuchtigkeitsgehalte gebracht werden.

Da diese Vorarbeiten auch für späteren Gebrauch von Interesse sind, sollen sie hier kurz beschrieben werden.

2. Herstellung isotroper Fäden.

Das Spinnen etwa 1 mm starker hochgequollener isotroper Zellulosefäden aus Viskose gelingt ganz leicht und wurde schon früher beschrieben[3]). Die dabei erhaltenen Xanthogenatfäden werden durch Erhitzung in Ammonsulfatlösung zu Hydratzellulosefäden vom Quellungsgrad 5,5 bis 6[2]) umgewandelt.

Weniger leicht ist es jedoch, auch lufttrokkene Fäden in völlig isotropem Zustand zu bekommen. In früheren Arbeiten wurde immer so vorgegangen, daß etwa 1,5 m lange frischhergestellte Fäden ($q = 5{,}5$) frei aufgehängt und mit einem Gewicht von etwa 1 g beschwert an der Luft trocknen gelassen wurden. Sie zeigten dann noch eine geringe Quellungsanisotropie, die mit in Kauf genommen wurde. Es hat sich gezeigt, daß schon die sehr geringe Belastung des Fadens beim Trocknen hierfür verantwortlich ist[4]). Bei völlig spannungsfreiem Trocknen kurzer Fadenstücke gelingt es, praktisch isotrope trockene Fäden zu erhalten[5]) (Quellungsaniotropie $Q = 1{,}01$ bis 1,07). Durch Aufquellenlassen in Wasser und nochmaliges vorsichtiges Trocknen können die Anisotropiereste noch weiter verkleinert werden ($Q = 0{,}96$—$1{,}01$). In dieser Arbeit wurden in dieser Weise hergestellte Fäden verwendet.

3. Die Konditionierung auf verschiedene Quellungsgrade und ihre Ergebnisse.

Als Hygrostaten wurden kleine Exsikkatoren verwendet, in denen die Fäden über Glyzerin—Wasser-Gemische bekannten relativen Dampfdruckes (rel. *Dd*) gebracht wurden. Durch Vorversuche wurde untersucht, ob

a) die Fäden bei gegebenem rel. *Dd* einen beliebig reproduzierbaren Quellungsgrad q annehmen,

b) sich das Gleichgewicht innerhalb einer praktisch in Frage kommenden Zeit einstellt.

Die Quellungsisothermen haben die in Fig. 2 wiedergegebene typische Gestalt[6]). Es war demnach zu erwarten, daß die höheren Quellungsgrade, im Gebiet des steilen Anstiegs, in bezug auf Erreichung und Reproduzierbarkeit des Gleichgewichtes die größeren Schwierigkeiten bereiten würden; deshalb wurde mit dem schwierigsten Fall, der Aufquellung in „gesättigtem" Wasserdampf begonnen. Dabei zeigte sich das bekannte „von Schröder'sche Paradoxon"[7]): Während die Fäden beim Einlegen in Wasser $q = 2{,}55$ erreichten, quollen sie, frei aufgehängt in einer verschlossenen Flasche, deren Boden mehrere Zentimeter hoch mit Wasser bedeckt war, bloß auf $q = 1{,}56$. Von Wolff und Büchner ist nun gezeigt worden, daß die Erscheinung des Paradoxons auf experimentellen Mängeln begründet ist[8]). Es ist schwer, eine wirklich ge-

[1]) Versuche ausgeführt von P. Platzek.

[2]) In dieser Arbeit werden wir unter Quellungsgrad q verstehen: Das Verhältnis des Volums des gequollenen zu dem des absolut trockenen, über P_2O_5 getrockneten Fadens. Das früher gebrauchte Maß mit Bezug auf das Volum des lufttrockenen Fadens wird damit fallen gelassen. (Der Unterschied ist allerdings gering.)

[3]) (Mit A. J. de Leeuw), Kolloid-Z. **81**, 300 (1937).

[4]) Kurze Fadenstücke getrocknet, mit nur 0,19 g pro 100 Denier belastet, zeigen schon eine merkliche Anisotropie (obgleich diese Belastung nur etwa 5 Proz. der Yieldpoints-Spannung beträgt!).

[5]) Sie zeigen in ihrer Mitte eine Doppelbrechung Null, an dem Rand noch eine ganz schwache, wohl durch Entquellungsspannungen hervorgerufene negative Doppelbrechung.

[6]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Auflage (Leipzig 1923), 563ff.; J. R. Katz, Kolloid-Beih. **9**, 1 (1917).

[7]) P. v. Schröder, Z. physik. Chem. **45**, 109 (1900).

[8]) L. K. Wolff und E. H. Büchner, Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **17**, 92 (1915).

sättigte Wasserdampfatmosphäre zu erzielen, und das gelingt um so leichter, wenn der gesättigte Dampf kleinere Räume auszufüllen hat[9]). Durch allmähliches Verbessern der Versuchsanordnung gelang es uns, über Wasser den Quellungsgrad $q = 2{,}0$—$2{,}15$ noch reproduzierbar zu erreichen. Dieses Gleichgewicht stellte sich dann bei im trockenen Zustand 0,235 mm dicken Fäden sogar in wenigen Stunden ein. Die Anordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben (siehe Beischrift zur Figur).

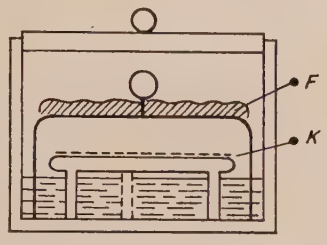


Fig. 1. Hygrostat zur Konditionierung der Fäden bei höheren relativen Dd. In einem kleinen, mit einer Wasserschicht (W) versehenen Exsikkator steht ein Glasdreifuß, der etwa 1 cm über der Flüssigkeitsoberfläche ein Kupferdrahtnetz (K) trägt, auf dem sich die Fäden befinden. Über das Drahtnetz ist ein Gestell aus Eisendraht gestülpt, woran eine mit gut befeuchteter Watte bedeckte Scheibe aus Filtrierpapier (F) befestigt ist. Das Filtrierpapier befindet sich 1—2 cm über dem Kupferdrahtnetz.

Die zu quellenden Fäden befinden sich dabei zwischen zwei Wasseroberflächen eingeschlossen.

Zur Messung des Volums wurden die Fäden nach Lüftung von Deckel und Filtrierpapierschirm aus dem Exsikkator genommen, schnell in den ebenfalls verschließbaren und in ähnlicher Weise konditionierbaren Dehnungsapparat (vgl. weiter unten) gebracht und dort ihre Länge und Dicke bestimmt. Tabelle I gibt ein Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Resultate:

Tabelle I.

Art der Quellung	Dauer der Quellung in Stunden	Quellungsgrad q
Exsikkator mit Schirm	4	2,15
	18	2,09
	24	2,15
	48	2,05
	75	2,10
Dehnungsapparat	48	2,11

[9]) Nach Wolff und Büchner ist die Erscheinung des Pradoxons darauf zurückzuführen, daß schon in wenigen cm Abstand von der Oberfläche der flüssigen Phase der Dampf keineswegs mehr gesättigt ist, während im steilen Gebiet der Absorptionsisotherme minimale Druckschwankungen schon eine große Rolle spielen. Auch ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung hier sehr klein.

In ähnlicher Weise wurde bei der Konditionierung auf niedrigere Quellungsgrade über den folgenden Glyzerin—Wasser-Gemischen vorgegangen[10]) (Tabelle II).

Tabelle II. Prozentgehalt, Brechungsvermögen und rel. Wasserdampfdruck der angewendeten Glyzerin—Wasser-Gemische.

Gemisch	Temp.	n_D^t	Gew.-Proz. Glyzerin	Relativer Dd
0	—	—	0	$\approx 1{,}0$
A	20°	1,34644	11,3	0,977
B	22°	1,36387	25,1	0,940
C	20°	1,38936	43,9	0,854
D	20°	1,40762	56,4	0,769
E	17°	1,42255	66,1	0,677

Die oben angedeuteten speziellen Vorsorgen bei der Konditionierung (Exsikkator mit Schirm) erwiesen sich nur bei den Gemischen 0 und A als notwendig. Der mittlere Wert von q ohne und mit Schirm betrug über reinem Wasser 1,75 und 2,11, über Gemisch A (0,977 rel. F) 1,56 und 1,59. Im letzten Fall wurde also nur mehr ein Unterschied von etwa 2 Proz. gefunden. Dies weist darauf hin, daß bei 98 Proz. rel. Feuchtigkeit der steile Anstieg der Absorptionsisotherme eben beginnt.

Der Quellungsgrad der Fäden wurde als Durchschnitt mehrerer wenig schwankender Messungen bestimmt. Das Ergebnis enthält Tabelle III. In der ersten Zeile der Tabelle III ist die durch direktes Eintauchen in Wasser erreichte Quellung mit aufgenommen.

Die Quellung der über dem Gemisch E konditionierten Fäden wurde auch durch Wägung bestimmt. Ihr Wassergehalt war 15 Proz. bezogen auf Trockensubstanz. Das spez. Gewicht des aufgenommenen Wassers berechnet sich daraus zu 1,23 (in Übereinstimmung mit der be-

[10]) Der proz. Gehalt an Glyzerin wurde an Hand der Tabellen von L. F. Hoyt, Ind. Engng. Chem. **26**, 329 (1934) refraktometrisch bestimmt. Hoyt's Tabellen gelten für 20° C. Wo die Temperatur von 20° C verschieden war, sind die Werte durch Vergleich mit den bei 25° C durchgeführten Messungen von D. F. Stedman, Trans. Faraday Soc. **24**, 289 (1928) interpoliert. Der jeweils zugehörige relative Dd wurde aus Chem. Jaarboekje **1938**, Tabelle 82, entnommen. Zwischen 10 und 30° C ist hier keine Temperaturkorrektur erforderlich.

kannten Tatsache, daß das zuerst aufgenommene Wasser stark verdichtet wird). Da weiteres Wasser ohne Verdichtung aufgenommen wird, konnten wir die gemessenen Volumsquellungen in die in der Literatur üblichen relativen Feuchtigkeitsmengen (Gew.-Proz. Wasser bezogen auf Trockensubstanz) umrechnen[11]). Das Ergebnis ist in der letzten Spalte der Tabelle III und in Fig. 2 wiedergegeben. Die eigenen Beobachtungen sind in der Figur durch Kreise markiert.

Tabelle III. Quellungsgrad q und aufgenommene Menge Feuchtigkeit, in Gew.-Proz. bei verschiedener Konditionierung.

Konditionierung	Relat. *Dd.*	q	Gew.-Proz. Wasser
In Wasser	1,00	2,55	101,5
Über Wasser (0)	≈ 1,00	2,10	73,0
Über A	0,98	1,59	40,5
Über B	0,94	1,45	31,6
Über C	0,85	1,31	22,7
Über D	0,77	1,25	18,8
Über E	0,68	1,19	15,0

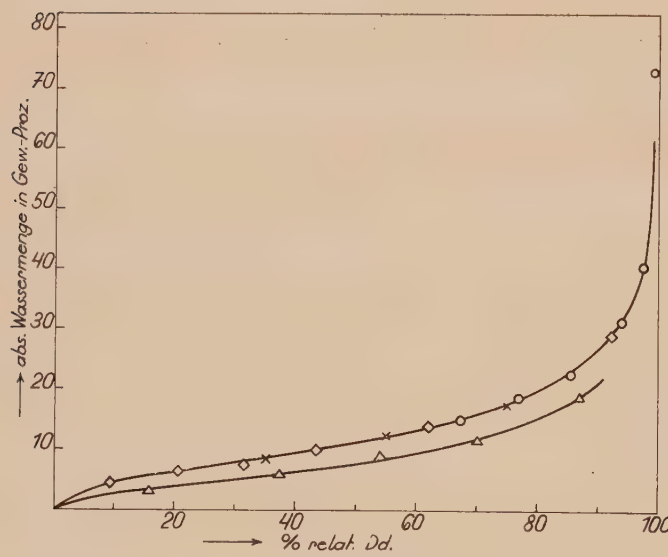


Fig. 2. Sorptionsisothermen; 0 eigene Messungen für isotrope Fäden; X Viskoseseide nach Obermiller; übrige Punkte: Viskoseseiden verschiedener Orientierung nach Kanamaru und Takada (◇ Spinngeschwindigkeit 1 m/min; △ Spinngeschwindigkeit 90 m/min.)

In der Figur sind zum Vergleich auch einige von Obermiller für Viskosekunstseide bestimmte Punkte eingetragen, sowie mehrere der von Kanamaru und Takada neuerdings für Viskoseseiden verschiedener Orientierungsgrade veröffentlichten Werte[12]).

Unsere für isotrope Fäden gefundenen Werte stimmen mit den Obermiller'schen und den höchsten der von den japanischen Autoren (für eine sehr wenig orientierte Seide) angegebenen Ergebnisse gut überein.

Es ist aber zu bemerken, daß die Ergebnisse von Kanamaru und Takada bei kritischer Betrachtung keineswegs eindeutig darauf hinweisen, daß Sorption und Orientierung streng antibat verlaufen. Eine nähere Prüfung dieser Frage an unseren hierzu wohl besonders geeigneten Objekten wäre erwünscht[13]).

4. Zusammenfassung.

Die Herstellung nahezu völlig isotroper lufttrockener Hydratzellulosefäden wird beschrieben.

Für dieses Material wird die Sorptionsisotherme für Wasser bei 25° C gemessen. Sie stimmt mit den Daten von Obermiller für Viskosekunstseide des Handels, sowie mit den von Kanamaru und Takada für Kunstseide mit niedriger Orientierung gefundenen, gut überein.

* * *

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium aus dem Hoogewerff-Fonds unterstützt.

[11]) Volummessungen waren bei den bisher untersuchten natürlichen und künstlichen Fasern sehr schwer durchzuführen. Bei unseren zylindrischen Fäden war das aber ohne weiteres möglich.

[12]) Obermiller, Melliands Textilber. **1926**, 71; K. Kanamaru und T. Takada, Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 179 (1939); Abt. A **186**, 1 (1940).

[13]) Die Temperatur, für die Kanamaru und Takada ihre Isothermen aufgenommen haben, wird von ihnen nicht angegeben.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Über die hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele.[1])

Von P. H. Hermans und P. Platzek (Breda-Ginneken, Holland).

(Eingegangen am 18. September 1941)

1. Einleitung.

In einer vorangehenden Veröffentlichung[1a]) wurde eine Arbeitshypothese über die Vorgänge beim Entquellen isotroper, nicht porös eintrocknender Gele entwickelt, die eine Deutung der in früheren Arbeiten nach mehreren Meßverfahren festgelegten Beobachtung zuläßt, daß für ein gegebenes isotropes Fadenmaterial aus Zellulose die Orientierung in Funktion des Dehnungsgrades um so rascher erfolgt, je nachdem der Quellungsgrad höher liegt.

Setzen wir einmal voraus, daß unsere Objekte dann während der Dehnung reißen, wenn ihre Orientierung so gut geworden ist, als sich für das gegebene Material erreichen läßt, oder mit anderen Worten, daß die gerissenen Objekte immer etwa denselben Orientierungsgrad besitzen, auch wenn sie bei ganz verschiedenen Quellungsgraden gedehnt wurden. Dann ließe sich aus dem eben im ersten Absatz erwähnten experimentellen Befund vorhersagen, daß unsere Fäden bei kleineren Quellungsgraden weiter dehnbar sein müssen als bei großen, und also im ungequollenen Zustande die höchsten Dehnungsgrade erreichen müßten.

Diese Schlußfolgerung ergibt sich nun ebenfalls aus der rohen Vorstellung eines netzartigen Mizellargerüstes mit festen Haftpunkten, die durch Quellung oder Entquellung im wesentlichen unverändert bleiben.

Nach der eingangs genannten Arbeitshypothese würde der durch Entquellung eines frisch koagulierten hochgequollenen isotropen Zellulosegels entstandene Zellulosefaden ein stark eingefaltetes bzw. geknäueltes Gerüst von Fadenmolekülen mit netzartigen Eigenschaften darstellen, das dann eine relativ hohe Dehnung erfordert, um die Parallelorientierung sämtlicher Molekülketten herbeizuführen[2]). Dieser Zustand kann zweckmäßig mit dem des isotropen Kautschuks verglichen werden, wo ebenfalls hohe Dehnbarkeit vorliegt[3]). Im gequollenen Zustand erstreckt sich das netzartige Gerüst über einen größeren Raum, es ist gewissermaßen aufgeblasen und daher weniger eingefaltet. Es braucht dann auch eine geringere Dehnung, um den gleichen Orientierungsgrad zu erreichen.

In der Tabelle I sind nun die experimentell gefundenen, ohne besondere Sorgfalt bestimmten maximalen Dehnbarkeiten isotroper Fäden verschiedenen Quellungsgrades für ein bestimmtes Fadenmaterial zusammengestellt[4]).

Tabelle I.

Quellungsgrad q und maximale Dehnbarkeit v_{max} isotroper Fäden aus achtprozentiger Viskose.

	q	v_{max}
Frisch hergestellt . . .	6,5	2,10
Wiedergequollen in Wasser	2,5	2,50
Lufttrocken	≈1,2	2,25
Absolut trocken . . .	1	1

Aus diesen Zahlen läßt sich eine ins Auge fallende Zunahme des v_{max} bei sinkendem Quellungsgrad nicht herauslesen. Absolut trockene Fäden sind überhaupt nicht mehr dehnbar[3]).

Hier müssen wir nun aber bedenken, daß die vorangehenden Betrachtungen darauf Bezug haben, was wir die „potentielle Dehnbarkeit" der Fäden (bis zur maximalen Orientierung) nennen könnten. Ihre wirkliche (experimentell erreichbare) Dehnbarkeit kann bei niedrigen Quellungsgraden davon abweichen, weil beim Entquellen noch ein zweiter Umstand in Erscheinung tritt, den wir als die Hemmung der inneren Beweglichkeit bezeichnen könnten[5]).

[1]) XX. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau der regenerierten Zellulose; XVIII. und XIX. Mitteilung, Kolloid-Z. **97**, 223, 229 (1941).

[1a]) „Einige spezielle Betrachtungen über Gelstruktur und Quellung" (in diesem Heft).

[2]) Die Tatsache, daß zum Teil auch gittermäßige Ordnung in diesem Zustand vorhanden ist, wird bei diesen Betrachtungen als sekundäre Begleiterscheinung aufgefaßt (vgl. auch die in Fußnote 3 zitierten Arbeiten).

[3]) Vergleiche dazu auch die Veröffentlichungen des Autors über die weitgehende Analogie zwischen dem Deformationsmechanismus der Zellulose und dem des Kautschuks, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **43**, 1032 (1940); Cellulosechem. **10**, 97 (1940); Kolloid-Z. **96**, 325 (1941).

[4]) Es handelt sich hier um die bisher am ausführlichsten untersuchten Objekte: Fäden, die aus normaler Betriebsviskose mit 8 Proz. Zellulosegehalt durch Koagulation in etwa 2 n Ammonsulfatlösung hergestellt werden. [P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937).] Durch Variation in der Viskoseherstellung können auch Fäden mit anderen Eigenschaften erhalten werden. P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **89**, 349 (1939).

[5]) Vgl. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **96**, 311 (1941) und die in Fußnote 3 zitierten Arbeiten.

Ebenso wie der Kautschuk bei Erniedrigung der Temperatur seine Dehnbarkeit einbüßt, verliert sie die Zellulose bei niedrigeren Quellungsgraden. Die Gelenkigkeit der Molekülketten sowie die gegenseitige Verschiebbarkeit der Kettenglieder, die für das Zustandekommen besserer Orientierung unerläßlich sind, verlieren sich beim Trocknen. Der Orientierungsvorgang bricht infolgedessen, wegen des Auftretens zu hoher innerer Spannungen, vorzeitig ab — das Objekt zerreißt. Die potentielle Enddehnung wird erst erreicht, wenn genügende Mengen Wasser als „Weichmacher" bzw. als „Schmiermittel" im Faden vorhanden sind[6]).

Statt einer zunehmenden Dehnbarkeit bei regelmäßig abnehmendem Quellungsgrad ist daher eher zuerst eine Zunahme und dann wieder eine Abnahme des v_{max} zu erwarten, also das Durchschreiten eines Maximums der Dehnbarkeit bei einem bestimmten Quellungsgrad.

In dieser Arbeit werden nun sorgfältig durchgeführte Dehnungsversuche bei genau eingestellten Quellungsgraden gebracht, die zeigen, daß dieses Maximum der Dehnbarkeit tatsächlich existiert. Außerdem ist sein absoluter Wert von besonderem Interesse. Die in letzter Zeit von uns entwickelten Vorstellungen über Deformationsmechanismus und Feinbau erfordern ja (wie auch schon oben kurz angedeutet wurde) eine prinzipiell hohe Dehnbarkeit der Zellulose als allgemeine Eigenschaft von fibrillarpolymeren Stoffen. Ihr experimenteller Nachweis ist von entscheidender Bedeutung für die modellmäßige Deutung der Deformationsvorgänge und des Feinbaues. Wir glaubten daher, daß der Aufwand zu einer sorgfältigen Untersuchung auch aus diesem Grunde berechtigt war. Auf indirektem Wege, d. h. durch Dehnen im hochgequollenen Zustand und nachheriges Trocknen, hatten wir schon früher 4,5- bis 5fache Dehnbarkeiten nachgewiesen[7]).

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß bei unserem üblichen Versuchsmaterial eine direkte Dehnbarkeit von 200 Proz. einwandfrei nachgewiesen werden kann.

[6]) Diese Erscheinungen sind mit den Einfriererscheinungen von Flüssigkeiten in Parallele zu setzen. Vgl. die interessanten Arbeiten von K. Überreiter zum Beispiel, Z. physik. Chem. Abt. B. **40**, 305 (1941). Hier ist auch die Hemmung der inneren Beweglichkeit der Zellulose beim Entquellen auf anderem Wege nachgewiesen worden.

[7]) Vgl. eine Reihe vorangehender Mitteilungen und insbesondere die in Fußnote 3 erwähnten. Bei aus Viskosen besonderer Zusammensetzung hergestellten Fäden wurden noch erheblich höhere Werte erreicht.

2. Die Versuchsobjekte und ihr zur Erzielung maximaler Dehnbarkeit erforderlicher Quellungszustand.

Aus Vorversuchen war es klar, daß das Maximum der Dehnbarkeit bei einem Quellungsgrad gesucht werden mußte, der zwischen dem des lufttrockenen Zustandes (relative Luftfeuchtigkeit 65 Proz.; $q = 1{,}19$) und dem des durch Einlegen in Wasser wiedergequollenen Fadens ($q = 2{,}5$)[8]) liegt. Es wurden daher nach der voranstehenden Arbeit hergestellte, völlig isotrope lufttrockene Fäden in der dort ebenfalls beschriebenen Weise auf dazwischengelegene Quellungsgrade konditioniert. Mit diesen Objekten wurden die Dehnungsversuche ausgeführt.

3. Die Methodik der Dehnungsversuche.

Mehrere hundert Stück frisch hergestellter gequollener Fäden ($q = 5{,}5$) wurden mit Marken aus Tinte im Abstand von 88 mm versehen, dann freihängend ohne Belastung getrocknet, wieder gequollen und noch einmal getrocknet. Sie sind dann praktisch isotrop (Quellungsanisotropie 0,96—1,01) und die Marken liegen nun im Abstande von etwa 50 mm voneinander. Für jede Versuchsreihe wurden 30 Stück dieser Fäden 48 Stunden über Phosphorpentoxyd bewahrt, dann aus dem Exsikkator genommen und einige Zeit an der Luft liegen gelassen[9]). Dann wurden sie an beiden Enden in (im Dehnungsapparat leicht einsetzbaren) Klemmen befestigt[10]). Die Konditionierung jedes Satzes von 30 Fäden erfolgte auf die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Weise. Die Exsikkatoren wurden dabei in einem Thermostat von 25° C belassen. Nach 24stündiger Quellung wurde mit dem Dehnen begonnen. Am Boden des dicht abschließbaren und mit Fenstern versehenen Dehnungsapparates befand sich eine Schicht des jeweiligen Quellungsgemisches; innen am Deckel waren um die Beobachtungsfenster hin bei den Reihen 0 und A (siehe Tabelle IV der voranstehenden Arbeit) mit Kollodium Wattestreifen angeklebt, die ebenfalls mit dem betreffenden Gemisch befeuchtet waren. Das Überbringen der bereits in den Klemmen konditionierten Fäden aus dem Hygrostaten in den Dehnungsapparat

[8]) Zur Definition des Quellungsgrades q siehe Fußnote 3 der voranstehenden Arbeit.

[9]) Dies ist erforderlich, um die über P_2O_5 völlig hart und brüchig gewordenen Fäden wieder biegsam werden zu lassen.

[10]) Wegen näherer Beschreibung des verschließbaren, mit Synchronmotor angetriebenen Dehnungsapparates siehe Dissertation D. Vermaas (Utrecht 1941).

konnte im Verlauf weniger Sekunden geschehen. In den schwierigeren Fällen wurde mit dem Beginn des Dehnens solange gewartet, bis sich sicher wieder Quellungsgleichgewicht im Dampf eingestellt hatte. Bei der Dehnung in Wasser war der ganze Apparat bis zum Deckel gefüllt. Der Dehnungsapparat wurde ebenfalls mit zirkulierendem Wasser dauernd auf 25° C gehalten.

In jeder Dehnungsreihe wurden sechs Fäden mit einer Geschwindigkeit von 5—8 Proz. der Ausgangslänge pro Minute und sechs andere mit 8—12 Proz./min gedehnt, um auch Hinweise auf den Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit zu erhalten[11]). Bei der Dehnung in Wasser wurde außerdem noch eine dritte, noch höhere Geschwindigkeit versucht. Während der Dehnung wurden als Funktion der Dehnungszeit mehrere Male der Marken- und Klemmenabstand und die Dicke[12]) gemessen, um auch die Volumsveränderungen verfolgen zu können.

Nach erfolgtem Reißen wurden Dehnungsapparat und Stoppuhr sofort gestoppt und der Klemmenabstand beim Bruch gemessen. Der Markenabstand des (nach dem Bruch etwas zurückgefederten) Fadens im Augenblick des Reißens konnte dann aus den Messungen durch Extrapolation ebenfalls noch genau ermittelt werden. Diese etwas umständliche Arbeitsweise war aus sogleich zu besprechenden Gründen für die genaue Bestimmung der Bruchdehnung notwendig.

Der zerrissene Faden wurde schließlich an der Luft getrocknet. Dann wurde durch Zusammenfügen der Bruchstücke die lufttrockene Fadendimension zwischen den Marken und auch die spez. Doppelbrechung (mit Hilfe des Babinetschen Kompensators und der gemessenen Fadendicke) bestimmt. Dabei ergab sich, daß die spez. Doppelbrechung nur in wenigen Fällen über die gesamte Fadenlänge hin denselben Wert besitzt. (Näheres bei den einzelnen Dehnungsversuchen.)

Die gleichzeitige Messung von Klemmenabstand und Markenabstand ist aus folgenden Gründen erforderlich. Wurden der Klemmenabstand und der Markenabstand in Funktion der Dehnungszeit in Diagrammen aufgetragen, so ergab sich, daß der Klemmenabstand wegen des gleichmäßigen Laufes des Dehnungsapparates linear zunimmt, während die Kurve des Markenabstandes fast immer zu dem Ende der Dehnung gegen die Zeitachse konkav wird. Da die Messung der Doppelbrechung nicht ergab, daß die zwischen Marken und Klemmen gelegenen Fadenteile etwa stärker gedehnt wurden als die Fadenmitte, ist zu schließen, daß gegen Ende Gleitung des Fadens aus der Klemme stattfindet. Das ist erklärlich, weil der Faden (siehe Fig. 1 A und B) bei der

A B

Fig. 1. A. Faden mit Marke in der Klemme beim Beginn und B. gegen Ende der Dehnung; der mit einem x markierte Punkt im Faden ist nach der Dehnung ebenfalls nach rechts gerückt.

Dehnung bis in die Klemme hinein dünner wird und dann nicht mehr das ganze Stück innerhalb der Klemme festgehalten wird. Durch bloße Messung des Klemmenabstandes würde ein großer Fehler (bis 20 Proz. und mehr) gemacht werden[13]).

Bei den am wenigsten gequollenen Fäden ($q = 1{,}19$) ergab sich die umgekehrte Erscheinung; hier liegen im ersten Teil der Dehnung die Markendehnungen deutlich oberhalb der Klemmendehnung, was darauf hinweist, daß erst die Fadenmitte etwas stärker gedehnt wird. Es wurde dies durch die Messung der Doppelbrechung bestätigt. (Ungleichmäßiges Dehnen bei niedrigen Quellungsgraden.)

4. Die Ergebnisse in bezug auf die Dehnbarkeit.

Es war von vornherein zu erwarten, daß die Dehnungsgeschwindigkeit auf die erreichbare Höchstdehnung von Einfluß ist. Beim Dehnen in Wasser wurden die höchsten Werte bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 12—14 Proz./min erhalten (noch höhere Geschwindigkeiten wurden nicht untersucht).

Auch beim Quellungsgrad 2,10 wurden die höchsten Werte bei der höchsten der beiden angewandten Geschwindigkeiten (8—9 Proz./min) gefunden. Bei den Quellungsgraden ab 1,59 und niedriger lagen die Verhältnisse gerade umgekehrt

[11]) Die Dehnungsgeschwindigkeit ist deshalb zwischen zwei Grenzen angegeben, weil die Ausgangslänge der (im trockenen Zustande gleich langen) isotropen Fäden natürlich mit dem Quellungsgrad variierte; sie nimmt bei jeder eingestellten Klemmengeschwindigkeit des Dehnungsapparates von höheren zu kleineren Quellungsgraden zu.

[12]) Der Faden konnte im Dehnungsapparat mit einem Meßmikroskop beobachtet werden.

[13]) Durch festeres Anschrauben der Klemmen konnte dieser Fehler zwar vermindert werden, jedoch vergrößert man zugleich die Chance eines vorzeitigen Bruches des Fadens an der Klemme. Für unseren Zweck wollten wir nur das Zerreißen irgendwo zwischen den Klemmen berücksichtigen.

und wurden die höchsten Werte bei 6—8 Proz./min erzielt[14]).

Es hat keinen Zweck, das gesamte Zahlenmaterial explizite mitzuteilen. In Fig. 2 sind die wichtigsten Ergebnisse graphisch dargestellt.

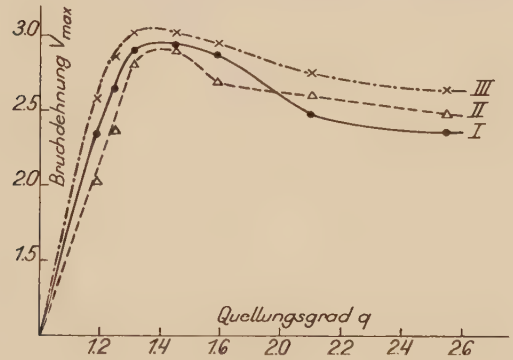


Fig. 2. Maximale Dehnungsgrade isotroper Fäden in Funktion des Quellungsgrades. I Mittelwerte bei 5—8 Proz./min, II Mittelwerte bei 8—12 Proz./min Dehnungsgeschwindigkeit, III Höchstwerte sämtlicher Versuche.

Kurve I und II geben die Mittelwerte der in je sechs Parallelversuchen gefundenen Bruchdehnungen für die geringste und die größere der angewandten Dehnungsgeschwindigkeiten. Kurve III gibt die aus sämtlichen Beobachtungen herausgesuchten Maximalwerte, die uns hier insbesondere interessieren. Diese werden wir unseren weiteren Betrachtungen zugrunde legen.

Die Fig. 2 läßt klar erkennen, daß das erwartete Maximum der Dehnbarkeit tatsächlich auftritt. Es liegt bei $q = 1{,}3$—$1{,}4$ und somit bei ungefähr 25 Gew.-Proz. Wassergehalt. Die Fäden sind dann über 200 Proz. dehnbar.

Die Meßpunkte der Kurve III sind in Tabelle II unter v_{max} zahlenmäßig wiedergegeben. Hier, sowie in der Fig. 3, ist ebenfalls die aus früheren (allerdings etwas roheren) Versuchen bekannte maximale Dehnbarkeit frisch hergestellter Fäden mit dem hohen Quellungsgrad $q = 5{,}5$ aufgenommen worden.

[14]) Es ist klar, daß für jeden Quellungsgrad eine mit Bezug auf die maximale Dehnbarkeit optimale Dehnungsgeschwindigkeit existieren wird. Dieser haben wir uns zwar genähert, aber sie wohl nicht ganz genau erreicht. Bei der Dehnung bis zum Bruch müssen zwei Arten von Vorgängen sich abspielen; erstens eine gegenseitige Verschiebung von Feinbauelementen bei der Orientierung, zweitens (gegen Ende) innere Zerreißvorgänge. Erstere erzeugen innere Spannungen, letztere lassen solche abklingen; beide sind sie mit gewissen Relaxationszeiten verknüpft. Die Deformationsgeschwindigkeit muß diesen im ersten Fall nachhinken, im zweiten ihnen zuvorkommen.

Tabelle II.

q	v_{max}	v_t (max)	v'	v_t'	Spez. $Do \cdot 10^3$
5,5	2,10	3,47	—	3,0	∞ 31
2,55	2,62	3,40	2,19	3,0	30,0
2,10	2,77	3,40	2,41	3,09	31,6—32,1
1,59	2,95	3,34	2,62	3,06	$\pm$ 31,2
1,45	3,01	3,33	2,73	3,10	$\pm$ 32,1
1,31	3,02	3,24	2,71	2,97	29,6—31,2
1,25	2,86	3,04	2,59	2,79	27,4—28,6
1,19	2,58	2,70	2,30	2,44	24,3—25,1
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—

Die Tatsache, daß die Dehnungsgrade bei steigendem Quellungsgrad abnehmen, ist nicht nur in Übereinstimmung mit den früher entwickelten speziellen Ansichten, sondern zugleich und insbesondere ein wichtiger Hinweis dafür, daß beim Dehnen dieser Objekte keine wahren Fließvorgänge stattfinden, sondern bloß Deformationen (d. h. geometrische Gestaltsveränderungen) eines von vornherein vorhandenen Molekulargerüstes. Wahres Fließen würde ja bei zunehmender Quellung immer mehr begünstigt werden[15]).

Zu gleicher Zeit wird nun die beobachtete hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele in theoretischer Hinsicht von besonderer Bedeutung: Wenn sie nicht mit wahren Fließvorgängen in Zusammenhang steht, muß sie in dem besonderen Feinbau des durchgehenden Molekulargerüstes begründet sein.

Der Dehnungsgrad, auf den der gequollene Faden nach dem Bruch zurückfedert, und den wir als den bleibenden (bzw. „plastischen") Dehnungsgrad bezeichnen können, ist in Tabelle II unter v' ebenfalls aufgenommen; er ist natürlich etwas geringer als die Bruchdehnung und geht ebenfalls beim gleichen Quellungsgrad durch ein Maximum.

5. Die Dehnbarkeit in bezug auf den trockenen Zustand (Dehnungsgrad v_t).

Wie in unseren früheren Arbeiten gezeigt wurde, ist bei allen Dehnungsversuchen mit ge-

[15]) Unter wahren Fließvorgängen sollen hier solche verstanden werden, bei denen ein Platzaustausch, ein aneinander Vorüberfließen ganzer Moleküle erfolgt [„Makrofließen" im Gegensatz zu „Mikrofließen" im Sinne von W. Kuhn, siehe insbesondere die Diskussionsbemerkung zu Hermans' Dresdner Vortrag, Kolloid-Z. **96**, 325 (1941)]. Solche werden z. B. beobachtet bei unvulkanisiertem Kautschuk bei nicht zu niedriger Temperatur; die Dehnbarkeit ist dann prinzipiell unbegrenzt, wie bei einer Flüssigkeit. Sobald Vernetzung vorliegt (wie bei vulkanisiertem Kautschuk), tritt eine durch die Vernetzung bestimmte Begrenzung der Dehnbarkeit auf.

quollenen Fäden besonders auch der „auf den trockenen Zustand bezogene Dehnungsgrad" v_t zu berücksichtigen. Die experimentellen Dehnungsgrade von Fäden mit verschiedenem Quellungsgrad dürfen eigentlich, wie wir es hier getan haben, überhaupt nicht direkt miteinander verglichen werden[16]).

Besonders deutlich wird dies in dem hier vorliegenden Fall, wenn wir folgendes überlegen. Bei allen Versuchen wurde ausgegangen von etwa 50 mm langen trockenen isotropen Fäden ($q = 1$). Es ist nun interessant, daß sämtliche höher als auf $q = 1{,}3$ aufgequollene Fäden auch nahezu bei derselben Länge (in mm gemessen) reißen, gleichgültig bei welchem Quellungsgrad sie gedehnt werden. Auch die Trockenlänge der gerissenen Fäden ist dieselbe, da ihre prozentuale Längenentquellung praktisch die gleiche ist. Das Verhältnis dieser Trockenlänge zu der trockenen isotropen Ausgangslänge von 50 mm ist in der fünften Spalte der Tabelle II unter v_t' angegeben worden. Wir sehen, daß dieser auf den trockenen Zustand bezogene Dehnungsgrad v_t' zwischen $q = 1{,}3$ und $q = 5{,}5$ nahezu konstant 3,0—3,1 beträgt.

Das Ansteigen des am gequollenen Faden festgestellten Dehnungsgrades v' (vierte Spalte) bis zum Maximum ist lediglich die Folge davon, daß die isotrope Ausgangslänge im gequollenen Zustand von $q = 5{,}5$ bis $q = 1{,}3$ kleiner geworden ist. Der isotrope Faden ist ja beim Aufquellen vor der Dehnung um $q^{1/3}$ länger geworden. Der als Quotient aus trockener End- und trockener Ausgangslänge gemessene Dehnungsgrad v_t' ist aber konstant geblieben.

Die Dehnungsgrade v' und v_t' bezogen sich auf die Endlänge nach erfolgter Rückfederung. Die gleiche Überlegung läßt sich auf die Bruchdehnungen v_{max} (zweite Spalte) anwenden. Auch diese sind bei verschiedenen Quellungsgraden gefunden worden; wollen wir sie miteinander vergleichen, so müssen wir sie ebenfalls auf den trockenen Zustand reduzieren.

Das ist leicht zu erreichen, indem man aus den bekannten Daten der Quellungsanisotropie berechnet, wie lang ein Faden mit einem bleibenden Dehnungsgrad, der genau demjenigen im Augenblick des Zerreißens gleich ist, werden würde, wenn man ihn spannungslos trocknen ließe[17]). Dividiert man die so gefundene Trockenlänge durch die ursprüngliche isotrope Trockenlänge, dann ergibt sich daraus das v_t für den Bruchpunkt ($v_{t\,(max)}$ in Tabelle II, dritte Spalte)

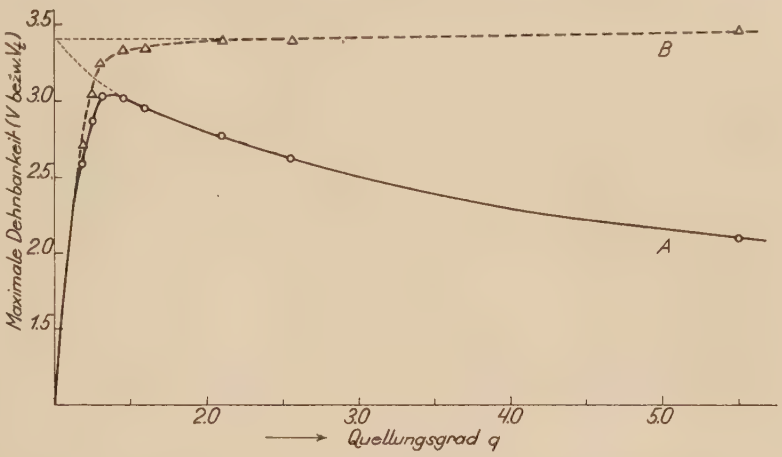


Fig. 3. Maximale Dehnbarkeit in Funktion des Quellungsgrades; A maximaler experimenteller Dehnungsgrad v_{max}; B maximaler Dehnungsgrad $v_{t(max)}$ (beide entsprechend Tabelle II).

In Fig. 3 sind die auf den trockenen Zustand reduzierten Bruchdehnungen $v_{t\,(max)}$ gegen den Quellungsgrad aufgetragen (Kurve *B*). Zugleich ist die in Fig. 2 schon dargestellte Kurve III der direkt bestimmten maximalen Bruchdehnungen v_{max} hier wiederholt (Kurve *A*).

Man sieht, daß die v_t-Werte kein Maximum durchlaufen (Kurve *B* in Fig. 3; das gleiche gilt auch für die v_t'-Werte in Tabelle II, die den zurückgeschnellten Fäden entsprechen). Sie bleiben von hohen nach niedrigen Quellungsgraden nahezu konstant, um erst unterhalb etwa $q = 1{,}4$ rapid abzunehmen.

Das ist nun auch genau dasjenige, was man nach den in der vorangehenden Arbeit entwickelten theoretischen Vorstellungen erwarten mußte. Liegt bei allen Quellungsgraden dasselbe netzartige Strukturgerüst mit festen Haftpunkten vor, das bloß je nach dem Quellungsgrad mehr oder weniger „eingefaltet" ist, so muß die auf den trockenen

[16]) Siehe z. B. Kolloid-Z. **96**, 38 (1941).

[17]) Da die Entquellung solcher schon weitgehend gedehnter, stark anisotroper Fäden nur mehr klein ist, braucht man dazu ihre Quellungsanisotropie nur annähernd zu kennen. Diese Daten konnten unseren früheren Arbeiten entnommen werden.

Zustand bezogene maximale Dehnbarkeit v_t konstant sein[18]).

Im Gegensatz zu v_t muß, nach den gleichen Überlegungen, die Dehnbarkeit v in gequollenem Zustand umgekehrt proportional $q^{1/3}$ abnehmen (vgl. hierzu die schematische Fig. 4 der in Fußnote 1a zitierten früheren Arbeit). Beides ist genau dasjenige, was in der Fig. 2 oberhalb des Quellungsgrades 1,4 zum Ausdruck kommt. Das rapide Sinken der Dehnbarkeit unterhalb $q = 1{,}4$ ist, wie oben schon erläutert, auf das Blockieren der „inneren Beweglichkeit" bei Abwesenheit von Wasser zurückzuführen. Extrapoliert man die beiden Kurven A und B nach $q = 1$, so treffen sie sich auf den Ordinaten bei etwa $v = 3{,}4$. Dieser Wert ist als die maximale Dehnbarkeit des in unserem Material vorhandenen Molekulargerüstes aufzufassen[19]).

6. Die Doppelbrechung der gedehnten Fäden und weitere Beobachtungen.

Jeder nach der Dehnung zerrissene Faden wurde seiner ganzen Länge nach durch das Blickfeld des Polarisationsmikroskops geführt und die Doppelbrechung mit dem Kompensator gemessen. In den wenigsten Fällen war der Gangunterschied über die ganze Länge hin streng gleichmäßig. Die bei den höheren Quellungsgraden gedehnten Fäden zeigten viel geringere Schwankungen als die bei niedrigeren Quellungsgraden gedehnten. Hier waren sie oft sogar recht beträchtlich[20]). Die Stellen größerer Doppelbrechungen zeigten dann durchweg auch eine geringere Dicke (siehe weiter unten). Die für die zerrissenen und getrockneten Fäden gemessenen spez. Doppelbrechungen sind in der letzten Spalte der Tabelle II aufgenommen worden. (Sie sind natürlich den Dehnungsgraden v' und v_t' zuzuordnen.) Wo Schwankungen auftraten, sind die höchsten und niedrigsten der gemessenen Werte angegeben ($\pm$ bedeutet kleine Schwankungen). Die Auswertung dieser Doppelbrechungsmessungen wird in einer späteren Arbeit stattfinden[21]).

Die Fäden wurden auch während der Dehnung durch ein eingesenktes Fenster des Dehnungsapparates mikroskopisch beobachtet; dabei waren etwa 8 mm der Fadenlänge zugänglich. Bei den Quellungsgraden unterhalb 1,60 konnte beinahe ausnahmslos beobachtet werden, daß die Dehnung im Anfang nicht gleichmäßig erfolgt. Es wurden dann im polarisierten Licht an verschiedenen Stellen verschiedene Interferenzfarben beobachtet. Diese Erscheinung war wieder am ausgeprägtesten bei den niederen Quellungsgraden. Hier zeigte auch die Dicke vereinzelt starke Einschnürungen (Fig. 4) und zeigt sich also eine ähnliche Erscheinung, wie man sie bei der Verstreckung unorientierter Superpolyamidfasern (Nylon) in besonders ausgeprägtem Maße zu sehen bekommt.

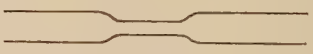


Fig. 4

Bei zunehmender Dehnung verschwanden die ganz großen Schwankungen, da die weniger gedehnten Stellen dem weiteren Zug eher nachgeben als die besser orientierten, so daß ein Ausgleich zustande kommt.

7. Volumveränderungen bei der Dehnung.

Da während des Dehnungsvorganges in regelmäßigen Zeitabständen auch Dickenmessungen vorgenommen worden waren, konnte ebenfalls der Verlauf des Volumens der Fäden in Funktion des Dehnungsgrades ermittelt werden[22]). Dieser interessierte uns in Verbindung mit bestimmten deformationstheoretischen Fragen, auf die erst bei einer anderen Gelegenheit eingegangen werden soll. Hier werden kurz die experimentellen Ergebnisse mitgeteilt. Bei allen in der Dampfphase konditionierten und gedehnten Fäden (also ab $q = 2{,}10$ und niedriger), blieb das Volum während der Dehnung praktisch konstant. In der Fig. 5 B sind beispielsweise einige Messungen für $q = 1{,}59$ wiedergegeben. Beim in Wasser gedehnten Faden nimmt das Volum jedoch zuerst 35—40 Proz. zu, um dann bei weiterer Dehnung

[18]) Es ist dies auch der Grund, warum der Dehnungsgrad v_t, wie früher dargetan wurde, immer (unabhängig vom Quellungsgrad) ein eindeutiges Maß für die erreichte Orientierung darstellt!

[19]) Es muß bemerkt werden, daß die noch höher gequollenen Xanthogenatfäden ($q = 11$ bis 12), aus denen das Material ursprünglich hergestellt wurde, nicht in das Schema hineinpassen. Sie haben eine noch höhere Dehnbarkeit v_t (≈ 5). Das „Netz" ist hier offenbar noch andersartig aufgebaut. Läßt man sie aufquellen, dann sinkt aber auch ihre Dehnbarkeit 0 etwa umgekehrt proportional $q^{1/3}$ ab!

[20]) Wir haben uns davon überzeugt, daß diese Schwankungen nicht etwa durch Abweichungen vom kreisförmigen Querschnitt verursacht wurden. Das war zwar in der Nähe der Klemmen, nie aber zwischen den Marken der Fall.

[21]) Es wurden auch die bei niedrigeren Dehnungsgraden zerrissenen Fäden sämtlich durchgemessen.

[22]) Wegen einer unvermeidlichen leichten Zitterung der Fäden beim Dehnen waren die Messungen allerdings nicht sehr genau ausführbar. Darauf sind die großen Streuungen in Fig. 5 zurückzuführen.

wieder auf den ursprünglichen Betrag herabzusinken[23]) (siehe Fig. 5 A).

Bei den ganz hochgequollenen Fäden mit $q = 5{,}5$ nimmt das Volum bei der Dehnung stetig ab bis zu etwa $q = 2{,}5$. Diese auffallenden Volumbeziehungen kann man wie folgt verstehen. Bei den ganz hohen Quellungsgraden steht das netzartige Gelgerüst straff aufgeblasen. Beim Dehnen wird es unter Volumsabnahme zugezogen[24]). Bei den niedrigeren Quellungsgraden ist das isotrope Netz geschrumpft und eingefaltet, die gegeneinander liegenden „Kanten" sind mehr oder weniger miteinander verklebt. Durch den Zug werden diese Verklebungen gelockert, die „Maschen" fangen an sich zu verformen. Ist der Faden nun unter Wasser getaucht, wie im Falle der Fäden mit $q = 2{,}55$, so kann dieses an den aufgelockerten Stellen unter Volumvergrößerung des Gerüstes eindringen. Gegen Ende der Dehnung werden die Maschen zugezogen und wird das Wasser wieder ausgepreßt. Bei den in der Dampfphase gedehnten Fäden findet die vorübergehende Aufquellung nicht statt, und hier bleibt das Volum konstant[25]).

8. Zusammenfassung.

1. Aus in vorangehenden Arbeiten entwickelten theoretischen Vorstellungen über den Feinbau und den Mechanismus der Entquellung isotroper Zellulosegele wird geschlossen, daß die maximale experimentelle Dehnbarkeit isotroper Zellulosefäden mit abnehmendem Quellungsgrad zuerst zunehmen, bei einem bestimmten Quellungsgrad einen Maximalwert erreichen und dann wieder abnehmen muß.

2. Durch sorgfältig ausgeführte Dehnungsversuche mit über Glyzerin-Wasser-Gemischen bekannter relativer Dampfspannung konditionierten isotropen Fäden wird diese Schlußfolgerung experimentell bestätigt. Das Maximum der Dehnbarkeit liegt zwischen den Quellungsgraden 1,3 bis 1,4 (d. h. bei etwa 25 Gew.-Proz. Wassergehalt) und beträgt etwas über 200 Proz. ($v = 3$).

3. Nach höheren Quellungsgraden zu sinkt die Dehnbarkeit, der Erwartung entsprechend, annähernd umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus dem Quellungsgrad ab.

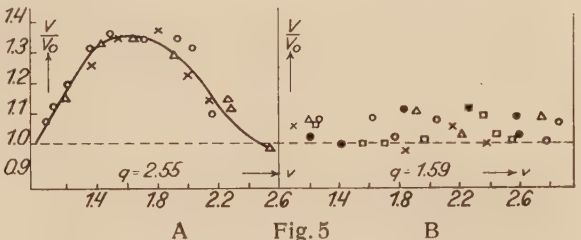


Fig. 5

Relative Volumveränderungen in Funktion des Dehnungsgrades; A gedehnt bei $q = 2{,}55$ (in Wasser); B gedehnt bei $q = 1{,}59$ (über Dampf)[22]).

4. Die Tatsache, daß die Dehnbarkeit mit anwachsendem Quellungsgrad nicht zunimmt, weist darauf hin, daß bei der Dehnung tatsächlich kein wahres Fließen, sondern nur die Deformation eines von vornherein vorhandenen netzartigen Gerüstes stattfindet.

5. Werden die Dehnungsgrade auf den trockenen Zustand bezogen, also in dem schon früher für die Orientierungsvorgänge beim Dehnen als maßgebend gefundenen Dehnungsgrad v_t ausgedrückt, so ergibt sich ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Bruchdehnung v_t bei allen Quellungsgraden oberhalb von nahezu 1,5 konstant ist, um erst unterhalb dieses Quellungswertes rapid abzunehmen.

Der v_t-Wert der Bruchdehnung beträgt überall etwa 240 Proz.; er ist im Sinne der Theorie als die charakteristische Dehnbarkeit des netzartigen Gelgerüstes aufzufassen.

6. Bei allen Quellungsgraden vom lufttrockenen Zustand ($q = 1{,}19$) bis zu $q = 2{,}10$ bleibt das Volum bei der Dehnung nahezu konstant, bei in Wasser gequollenen Fäden ($q = 2{,}5$) durchläuft das Volum ein Maximum und bei hochgequollenen Fäden ($q = 5{,}5$) nimmt es in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen stetig ab. Auch diese Erscheinungen sind mit der Theorie in Einklang zu bringen.

7. Die Doppelbrechung der gedehnten Fäden wird gemessen. Ihre Auswertung erfolgt an anderer Stelle.

* * *

Diese Untersuchungen wurden durch finanzielle Unterstützung aus dem Hoogewerff-Fonds ermöglicht. Es ist uns ein Bedürfnis, dafür auch an dieser Stelle wieder unseren Dank auszudrücken.

Für die freundliche Überlassung des Vermaas'schen Dehnungsapparates, für die in seinem Institut verliehene Gastfreundschaft und für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sind wir Herrn Prof. Dr. H. R. Kruyt, Utrecht, zu Dank verpflichtet.

[23]) Das Durchlaufen eines Maximums im Volumen beim Dehnen mäßig gequollener Objekte wurde auch in anderen Fällen schon beobachtet. Vgl. z. B. F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937); D. Vermaas, Dissertation (Utrecht 1941).

[24]) Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); **96**, 38 (1941).

[25]) Näheres über Volumveränderungen beim Dehnen, siehe XXIII. Mitteilung Cellulosechemie **1941** (im Druck).

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe.

Zur Kenntnis der Zirkongerbung.

Von Th. Schachowskoy und H. G. Fröhlich.

(Eingegangen am 6. Oktober 1941)

Für die Praxis wie auch aus rein theoretischen Überlegungen erscheint es wünschenswert, das systematische Material über die Einwirkung von verschiedenen Metallverbindungen auf die Proteinsubstanz zu erweitern. Wegen der Mannigfaltigkeit der in Frage kommenden Verbindungen und Kombinationsmöglichkeiten muß man sich dabei vorerst auf die Erforschung nur einiger für die Herstellung des Leders maßgebender Faktoren beschränken.

In der letzten Zeit erscheint die Gerbung mit Zirkonverbindungen an Bedeutung zu gewinnen, weil damit hergestellte Leder manche interessante Eigenschaften aufweisen. Über die Gerbung mit diesen Verbindungen geben einige Patentschriften Aufschluß (1), ferner eine Zusammenstellung von H. Loewe (2), aus welchen interessante Anhaltspunkte über die Wirkungsart von Blancorol WL[1]) auf Kollagen entnommen werden können. Ausführliche oder systematische Untersuchungen über die Gerbung mit Zirkonverbindungen, abgesehen von einigen kurzen Hinweisen (3), sind jedoch in der Fachliteratur so gut wie nicht vorhanden [vgl. auch (2)].

Im folgenden sollen zuerst einige Angaben über die Beeinflussung der Schrumpfungstemperatur von Kollagensubstanz durch die Einwirkung von Zirkonverbindungen mitgeteilt werden.

Da, wie Vorversuche gezeigt haben, Zirkonverbindungen schon in stark saurem Gebiet eine merkliche Gerbwirkung haben, wurden die Blößen (25 g) mit Natriumchlorid und Salzsäure auf $p_H = 1{,}5$ gepickelt. Zur Gerbung wurden Lösungen von Zirkonverbindungen (je 100 ccm) verwendet, deren Konzentration und Neutralsalzgehalt je nach Art der Untersuchungen verschieden gehalten wurde. Die Neutralisation erfolgte mit Natriumbikarbonat (2proz. Lösung) bzw. Ammoniak (2,5proz. Lösung) durch allmähliches Zufügen in kleinen Portionen.

Fig. 1 zeigt die gerbende Wirkung einer 5proz. Lösung von Zirkonoxychlorid bzw. Zirkonnitrat auf Kollagensubstanz, wobei die Gerbflotte 5 Proz. Natriumchlorid bzw. 5 Proz. Natriumnitrat als Neutralsalz enthielt. Man sieht, daß die Gerbwirkung bei beiden Salzen praktisch gleich ist. Bei $p_H = 4$ erreicht man eine Schrumpfungstemperatur von 68—70° bei etwa 22 Proz.

[1]) Blancorol WL enthält 33 Proz. Zirkonoxyd und ist $^6/_{12}$ basisch.

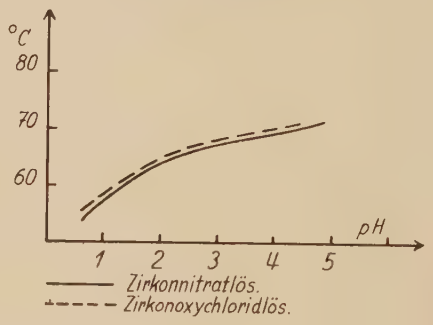


Fig. 1.
Gerbung mit Zirkonverbindungen; als Neutralsalz 5 Proz. Natriumchlorid bzw. 5 Proz. Natriumnitrat.

Zirkonoxydaufnahme. Um zu prüfen, ob eine Änderung der Neutralsalzkonzentration auf die Schrumpfungstemperatur von Einfluß ist, wurden Versuche in Gegenwart von verschiedenen Mengen an Neutralsalz ausgeführt, vgl. Tabelle I.

Tabelle I.

NaCl in Proz.	Schrumpf.-Temperatur °C	p_H-Wert	Proz. ZrO_2 als Asche bestimmt
3	69	4,0	24,1
5	71	4,0	21,8
8	71	4,0	20,2

Eine Änderung der Konzentration des Natriumchlorids wirkt sich auf die Schrumpfungstemperatur somit kaum aus. Dagegen fällt erwartungsgemäß die Zirkonoxydaufnahme mit steigendem Neutralsalzgehalt. Wie schon früher mitgeteilt (4), sind die Sulfationen bei der Gerbung mit Zirkonverbindungen von ausschlaggebender Bedeutung. Auch nach H. Loewe (5) wird erst durch Zusatz von Natriumsulfat der eigentliche Gerbeffekt ausgelöst. Fig. 2 zeigt den Einfluß von Natriumsulfat auf die Schrumpfungstemperatur. Schon in stark saurem Gebiet [um $p_H = 1$[2])] erzielt man gute Temperaturbeständigkeit, die über 90° liegt[3]), obwohl das Auftrocknen der

[2]) Es sei darauf hingewiesen, daß beim Zusatz von Zirkonoxydchlorid zu den gepickelten Blößen der p_H-Wert der letzteren unter $p_H = 1$ sinkt.

[3]) Die Schrumpfungstemperatur wurde sowohl in destilliertem Wasser als auch in auf den der zu untersuchenden Blößenproben entsprechenden p_H-Wert eingestelltem Wasser ausgeführt. Es wurden dabei jedoch keine wesentlichen Unterschiede beobachtet.

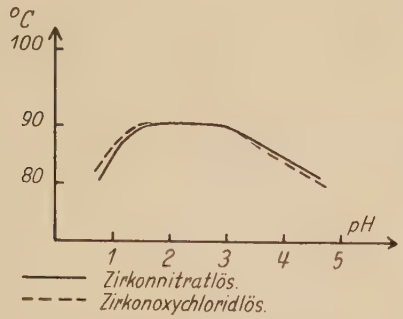


Fig. 2. Gerbung mit Zirkonverbindungen; als Neutralsalz 4 Proz. Natriumsulfat.

Proben bei diesem p_H-Wert nicht direkt als lederartig bezeichnet werden kann. Dies konnte sowohl beim Zirkonoxychlorid wie auch bei Zirkonnitrat festgestellt werden.

Die Menge an Natriumsulfat, die einer 5proz. Zirkonoxychloridlösung zugefügt werden muß, um die maximale Schrumpfungstemperatur zu erreichen, ersieht man aus Fig. 3. Schon 3—4 Proz. Natriumsulfat genügen, um eine Schrumpfungstemperatur von ca. 96° bei einem p_H-Wert von 1,8 zu erreichen. Der Zusatz von Natriumsulfat erfolgt am besten zu Beginn der Gerbung in stark sauerer Flotte.

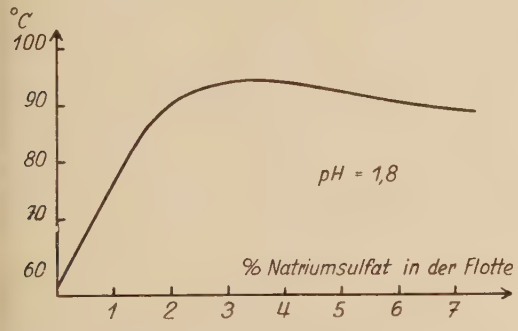


Fig. 3. Einfluß steigender Mengen von Natriumsulfat auf die Schrumpfungstemperatur.

Aus den Untersuchungen der Chrom- und Aluminiumgerbung ist bekannt (6), daß auch die Formiationen die Gerbungsreaktion positiv beeinflussen. Um den Einfluß dieser Ionen auf die Schrumpfungstemperatur beim Gerben mit Zirkonverbindungen zu prüfen, wurden die Gerbungsversuche so geführt, daß Ammonformiat in kleinen Portionen als Neutralisationsmittel für die mit Natriumchlorid und Salzsäure auf $p_H = 1{,}5$ gepickelte Blöße verwendet wurde. Zufolge der Änderungen der p_H-Werte kann man die erhaltenen Resultate mit den Versuchen, die mit Natriumsulfat ausgeführt wurden, nicht direkt vergleichen. Der günstige Einfluß von Formiationen auf die Schrumpfungstemperatur von

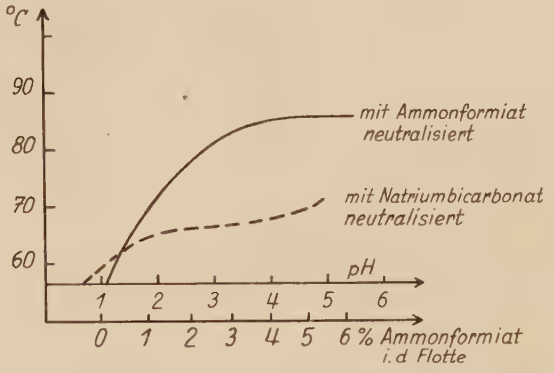


Fig. 4. Einfluß steigender Mengen Ammonformiat auf die Schrumpfungstemperatur, gegerbt mit 8proz. $ZrOCl_2$-Lösung und 5 Proz. NaCl.

Kollagen tritt jedoch auch hier deutlich in Erscheinung (vgl. Fig. 4).

Der Einfluß der Konzentration von Zirkonoxychlorid auf die Schrumpfungstemperatur und auf die „Gerbstoffaufnahme" bei Anwesenheit von 4 Proz. Natriumsulfat geht aus der Tabelle II hervor.

Tabelle II.

Proz. $ZrOCl_2$ in der Gerbflotte	p_H max.	Schrumpf.-Temperatur °C	Proz. ZrO_2 in Blöße
4	1,8—3,5	90	21,3
5	1,5—3,0	91	21,4
6	1,0—3,0	94	21,8
8	1,0—3,0	98	26,0

Es ist bekannt, daß sich bei der Chromgerbung das „Gerbungsgleichgewicht" ziemlich langsam einstellt, was einer der Vorzüge der Chromgerbung ist, weil dadurch eine gleichmäßigere Durchgerbung der Blößen erzielt werden kann. Bei der Aluminiumgerbung erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes wesentlich schneller. Bei Kollagengebilden stellte sich bei $p_H = 4{,}5$ und einem Neutralsalzgehalt von etwa 8 Proz. Natriumsulfat das Gleichgewicht im Falle der Chromgerbung nach etwa 150 Stunden, im Falle der Aluminiumgerbung schon nach 5 Stunden ein.

Um bei der Zirkongerbung Anhaltspunkte für die Dauer der Einstellung des „Gerbungsgleichgewichtes" zu erhalten, haben wir folgenden Versuch ausgeführt:

25 g Blöße, auf $p_H = 1$ gepickelt, wurden mit 100 ccm 8proz. Zirkonoxychloridlösung und 4 g Natriumsulfat versetzt und mit Natriumbikarbonat auf $p_H = 1{,}3$ eingestellt. Dann wurden die Proben mehrere Tage geschüttelt und die Schrumpfungstemperatur ermittelt (vgl. Tabelle III).

Tabelle III.

Dauer der Gerbung in Tagen	Schrumpfungs-Temp. in ° C	p_H-Wert
1	90—91	
3	94	1,3
5	98	
7	98	

Wenn sich diese Ergebnisse auch mit den obenerwähnten Versuchen nicht direkt vergleichen lassen (zumindest nicht im quantitativen Sinne), weil im vorliegenden Fall an Stelle von Kollagengebilden Blößen verwendet wurden, so zeigt sich doch, daß auch bei der Zirkongerbung die Einstellung des „Gerbungsgleichgewichtes" sich über mehrere Tage erstreckt.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der mitgeteilten Ergebnisse fällt die hohe Schrumpfungstemperatur sowie auch das Gerbungsmaximum in extrem sauren Gebieten besonders auf. Dieser Befund scheint deswegen nicht unwichtig zu sein, weil man annehmen muß, daß bei diesem p_H-Wert (etwa 1,3) die Dissoziation der Karboxylgruppen des Kollagens wesentlich zurückgedrängt ist. Wenn die „Gerbung" mit Zirkonverbindungen tatsächlich durch Einwirkung auf ionogene Gruppen der Proteine stattfinden würde, müßte dies wahrscheinlich an den ionisierten NH_3^+-Gruppen des Kollagens vor sich gehen. Andererseits muß man annehmen, daß wir es bei der Zirkongerbung, zumindest im sauren Gebiet, nicht mit Zirkonhydroxyd als gerbendes Agens zu tun haben, sondern mit irgendeiner Art hydroxylhaltigen Zirkonsulfatverbindungen, die derart beschaffen sind, daß sie zufolge ihres molekularen Aufbaus für die Gerbung besonders geeignet erscheint.

Es erhebt sich die Frage, ob die Zirkonverbindungen unter den mineralischen Gerbstoffen in dieser Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen, oder ob wir durch besonders günstige Verhältnisse eine deutliche Trennung der verschiedenen Effekte und Reaktionen ermöglicht haben, die bei den anderen gerbend wirkenden Verbindungen überdeckt werden. Wir haben deswegen versucht, weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, indem die Beeinflussung der Schrumpfungstemperatur der Kollagensubstanz durch Zirkonverbindungen auch bei anderen, wesentlich höher liegenden p_H-Werten untersucht wurde. Zur Neutralisation wurden teils Ammoniak, teils Natriumbikarbonat verwendet. Fig. 5 und 6 zeigen die Resultate. Wie man sieht, werden in Anwesenheit von Sulfationen bei p_H-Werten unter 1 schon Schrumpfungstemperaturen über 90°

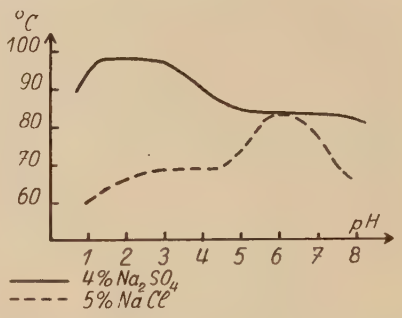


Fig. 5. Einfluß der Neutralsalzart auf die Schrumpfungstemperatur; neutralisiert mit Natriumbikarbonat.

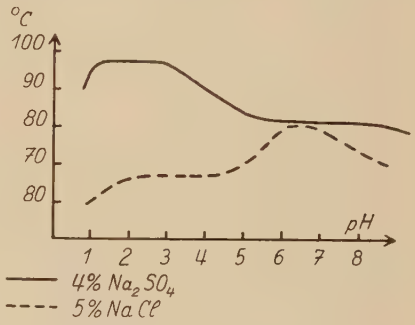


Fig. 6. Einfluß der Neutralsalzart auf die Schrumpfungstemperatur; neutralisiert mit Ammoniak.

erreicht. Zwischen den p_H-Werten 1—3 liegt im flachen Verlauf das Gerbungsmaximum bei etwa 98° C. Zwischen den p_H-Werten von 3 bis 5,0 bzw. 5,5 fällt die Kurve und läuft mit einer Schrumpfungstemperatur von 80—84° bis zu einem p_H-Wert von etwa 8 flach aus. Dieser Verlauf der Kurve ist bei beiden Arten der Neutralisation der gleiche.

Anders liegen die Verhältnisse beim Gerben in Gegenwart von Natriumchlorid. Die Fig. 5 und 6 zeigen, daß die Schrumpfungstemperatur bis $p_H = 2{,}5$ unwesentlich ansteigt, um dann praktisch bis $p_H = 4{,}5$ flach weiter zu verlaufen. Bei etwa $p_H = 5$ setzt ein steilerer Anstieg ein, der zwischen den p_H-Werten von 6 bis 6,5 mit einer Schrumpfungstemperatur von 80—83° ein Maximum erreicht, um dann je nach der Art der Neutralisation verschieden stark abzufallen. In dem p_H-Bereich von 6,0 bis 6,5 fallen die Kurven der Schrumpfungstemperatur bei beiden Versuchsserien (mit Natriumsulfat bzw. Natriumchlorid als Neutralsalz) praktisch zusammen.

Nach diesen Ergebnissen scheinen zwei verschiedene Arten der Gerbung vorzuliegen. Bei der Gerbung in stark saurem Gebiet wirken die Chloride als schlechte, die Sulfate als gute Gerbstoffe. Diese Gerbung mit Zirkonsalzen erstreckt sich bis $p_H = 3$. Durch langsame Neu-

tralisation und dem hiermit verbundenen Basischwerden der Zirkonsalze geht diese „Salzgerbung" offenbar in eine „Hydroxydgerbung" mit größeren Aggregaten der Zirkonverbindungen über; wobei man annehmen könnte, daß unter Umständen von $p_H = 5{,}5$ an eine mehr oder weniger ausschließliche Gerbung mit Zirkonhydroxyd vorliegt. Die gerbenden sulfationenhaltigen Zirkonsalze vermögen die Schrumpfungstemperatur des Kollagens wesentlich stärker zu beeinflussen (98°) als die Zirkonhydroxyde (80—83°), während die chloridhaltigen Zirkonsalze eine wesentlich schlechtere Gerbung (etwa 70°) als die Zirkonhydroxyde aufweisen. In den p_H-Bereichen zwischen 3 bis 5 liegt offenbar eine Art von Kombination der beiden Effekte vor. Bei höheren p_H-Werten scheint, wie erwähnt, eine einheitlichere Hydroxydgerbung vorzuliegen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß ähnliche, aber weniger gut ausgeprägte Verhältnisse auch beim Gerben mit Chrom- und Aluminiumverbindungen zu finden sind. Wie aus einer früheren Arbeit hervorgeht (7), liegen die maximalen Schrumpfungstemperaturen auch bei diesen Verbindungen in Anwesenheit von Sulfationen durchweg in niedrigeren p_H-Bereichen als in Anwesenheit von Nitrat- bzw. Chloridionen.

Die Weiterverfolgung dieser Fragen scheint nicht uninteressant zu sein.

Zusammenfassung.

1. Der Einfluß einiger Zirkonverbindungen auf die Schrumpfungstemperatur der Kollagensubstanz unter verschiedenen Bedingungen wurde untersucht.

2. Bei Ausdehnung der Gerbversuche auf höhere p_H-Bereiche konnte gezeigt werden, daß auch in Abwesenheit von Sulfat- bzw. Formiationen bei den p_H-Werten zwischen 5,5 bis 6,5 Schrumpfungstemperaturen von 85° erreicht werden können. In diesem p_H-Gebiet fallen die Schrumpfungstemperaturen mit denen in Anwesenheit von Sulfationen erreichten zusammen.

3. Beim Gerben mit Zirkonverbindungen sind offenbar zwei Arten der Gerbung zu unterscheiden: a) die „Salzgerbung", die zwischen p_H-Werten von 1 bis 3 ihr Maximum hat, und

b) eine Art „Hydroxydgerbung" mit einem Maximum zwischen etwa 5,5 bis 6,5.

4. Die Gerbstoffaufnahme ist mit etwa 26 Proz. Zirkondioxyd als sehr hoch anzusprechen, da aber die Zirkongerbung auch in stark saurem Gebiet beständig ist, können solche Leder für manche Zwecke gewisse Vorteile bieten.

* * *

Herrn Prof. Dr. E. Elöd sind wir für das fördernde Interesse an unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Schrifttum.

1. USA. P. 1940610 der Röhm & Haas Comp., Philadelphia und das DRP. 643087 der I. G. Farbenindustrie A. G.
2. H. Loewe, Die Gerbung mit anderen Mineralstoffen im „Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation", herausgegeb. von W. Grassmann, 2. Band, II. Teil (Berlin 1939), 328ff.
3. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 102 (1939); A. Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 182 (1940).
4. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. loc. cit.
5. H. Loewe, loc. cit.
6. A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 638. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 36 (1939).
7. E. Elöd und Th. Schachowskoy und M. Weber-Schäfer, Collegium **1935**, 141; E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih., loc. cit.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Bresler, S.-Leningrad, **Die Adsorption von Azetylen an ein selektives Adsorbens.** (Acta physicochim. URSS. **12**, 783, 1940.)

Während sich für Fermente, Hormone, Vitamine oft ein spezifisches Adsorbens finden läßt, soll es sich in der Technik fast immer um unspezifische Adsorption handeln. Zwei Ausnahmen werden genannt: Adsorption von NH_3 an Palmitinsäure und von Jod an langkettigen Ammoniakbasen. Als dritte kommt hinzu die des Azetylens an Methyl-n-Pentadekyl-Keton. Die erst schnelle Adsorption geht dann noch lange abgeschwächt weiter. [Bresler deutet letzteres selber durch Diffusionsbehinderung. Das deutet darauf hin, daß es sich hier weniger um eine Oberflächenangelegenheit wie um einen langsamen Lösungsvorgang handelt. — In den beiden anderen Fällen ist eine zunächst auf die Oberfläche beschränkte chemische Umsetzung zu vermuten. Das besondere Verhalten der Fermente usw. ist wohl bedingt durch die Größe und den verwickelteren Bau dieser Moleküle. Verschiedene Teile derselben werden sich an verschiedene Teile des Adsorbens anlegen. Ref.]

R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Mirsky, A. E., **Sulfhydrilgruppen in Filmen von Eialbumin.** (J. gen. Physiol. **24**, 725, 1941.)

Eialbumin ist im nativen Zustand nach H. Neurath (J. Amer. chem. Soc. **61**, 1841, 1939) ein Elipsoid von 91 Å Länge und 32 Å Dicke. Im Film bilden sich daraus nach E. Gorter (1929) Moleküle von nur 8 Å Dicke. Hier hat es keinen Sinn mehr, von inneren Gruppen des Moleküles zu sprechen. Denn alle Gruppen liegen an der Peripherie, wenn das Molekül sich im Film „entfaltet" hat. Deshalb nahmen A. E. Mirsky und L. Pauling (1936) wie H. B. Bull (1938) an, daß Eialbumin im Film denaturiert sei. Deshalb war zu prüfen, ob die vorher versteckt gewesenen SH-Gruppen blosgelegt seien. Wie erwartet, trat die Nitroprussid-Reaktion ein und Ferrizyankalium wurde reduziert. [Auch bei der Zerschäumung ist mit einem solchen Wechsel des chemischen Verhaltens zu rechnen.] Vgl. Referat Mirsky, S. 342.

R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Fajans, K.-Ann Arbor, **Radioaktives Verfahren der Untersuchung von Fällungs- und Adsorptionsvorgängen.** (J. appl. Physics **12**, 306, 1941.)

Versuche mit AgBr, das radioaktives Br enthält, und Eosin oder Erythrosin sprechen für „Addition", d. h. Festhalten des adsorbierten Ions durch ein entgegengesetzt geladenes Ion im Gitter. Austauschadsorption ist weniger wahrscheinlich. R. E. Lg.

Brunt, D., **Die künstliche Zerstreuung von Nebel.** (J. sci. Instruments **16**, 137, 1939.)

Erhitzung durch Ölflammen vom Boden aus kann in einem bewegten (nicht einem ruhenden) Nebel die Tröpfchen zur Kondensation bringen. [Wohl anfänglich teilweise Verdampfung, dann Anlagerung des Verdampften an andere Tröpfchen.] Einspritzung konzentrierter $CaCl_2$-Lösung macht zu große technische Schwierigkeiten. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Ott, E.-Stuttgart, **Über die Aktivierung des Aluminiumschlorids durch den katalytischen Einfluß von Chloriden der Elemente der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems.** (Angew. Chem. **54**, 142, 1941.)

Wird bei der Friedel-Crafts'schen Synthese dem $AlCl_3$ etwa 1 Proz. eines vierwertigen Chlorides der genannten Reihe (Si, Ti, Sn) zugesetzt, so tritt eine ausgesprochene Aktivierung des Prozesses auf. Aber auch CCl_4 vermag zusammen mit $AlCl_3$ einen Mischkatalysator abzugeben. $AlCl_3$ wirkt schon bei 30—35° äußerst lebhaft auf ein Gemisch von CCl_4 mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen ein, am stärksten auf n-Pentan und auf Hexan. Bei höheren Temperaturen reagieren auch die einfacheren Kohlenwasserstoffe bis hinab zum Methan. — Bei dieser Reaktion entsteht neben großen Mengen von HCl-Gas in etwa 80 Proz. der theoretischen Ausbeute $CHCl_3$; das eine Cl des CCl_4 wirkt also gegenüber dem H der Grenzkohlenwasserstoffe als Akzeptor. Die splitternde Wirkung des $AlCl_3$ läßt z. B. aus n-Pentan etwa die Hälfte in Butan und iso-Butan übergehen. Daneben erfolgt aber eine Reduktion zu Olefinen, die im Entstehungszustand in schwach chlorierte Schmieröle übergehen, welche nach der Wasserdampfdestillation des $CHCl_3$ zurückbleiben. Pr.

Amberg, S., und A. E. Osterberg-Rochester, Minn., **Die Entwässerung von Blut.** (Proc. Myao Clinic **15**, 267, 1940.)

W. Thalhimer (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **41**, 230, 1939) hatte Serum steril eingedickt, indem er es in Cellophansäckchen brachte und diese in Sirup einhängte. Die löslichen Salze wurden dabei entfernt. Der Anstieg des Zuckers im Serum war nicht immer erwünscht. Deshalb wird hier der Sirup ersetzt durch eine konzentrierte Lösung von Gummiarabikum, welche das Cellophan nicht zu durchdringen vermag. In 50 ccm Serum, die so umhüllt in 250 ccm Gummilösung gebracht werden, steigt in 24 Stunden die Proteinkonzentration von 7 auf 34 Proz., später auf 43 Proz. R. E. Lg.

Kaiser, M., Staatl. Impf-Anst. Wien, **Ein einfaches Verfahren zum Reinigen von Objektträgern und Deckgläsern.** (Zbl. Bakt., I. Abt. **147**, 351, 1941.)

Die Entfernung von Fettfilmen auf Objektträgern und Deckgläsern ist insbesondere in der mikrobiologischen Mikrotechnik eine unbedingte Notwendigkeit. Die bestehenden zahlreichen, oft komplizierten Verfahren befriedigen wenig. Die Reinigung gelingt einfach und gut, wenn die Gläser mit einem Brei aus Tierkohle und destilliertem Wasser abgerieben werden. Dadurch wird der Fettfilm mechanisch angegriffen und das Fett durch Adsorption entfernt.

H. K.

Kramer, S., Hyg. Inst. Rostock, **Verwendung eines neuen Gerätes zur Desinfektionsmittel-Prüfung.** (Arch. Hyg. **125**, 132, 1940.)

Für die Praxis hat die Prüfungsmethodik eines Desinfektionsmittels insofern besondere Bedeutung, als möglichst die natürlichen Bedingungen, bei denen das Desinfektionsmittel wirken soll, nachgeahmt sein müssen. Es kommt also darauf an, auch den Einfluß kolloider Bestandteile sowie das Vorhandensein von Bakterienanhäufungen zu berücksichtigen. Ein Ganzglasgerät nach Kramer entspricht diesen Forderungen. Es besteht aus einem zu einer Öse umgebogenen Glasstab, der in einer Glaskappe eingeschmolzen ist. Dieses Gerät wird in Reagenzgläser eingesetzt derart, daß die Kappe den Verschluß des Reagenzglases bildet. Die Glasöse wird mit festem Nährboden (Agar, Gelatine) gefüllt und mit dem Testkeim beimpft. Zur Prüfung wird das Gerät in die Desinfektionslösung eingehängt, ausgewaschen und in ein Reagenzglas mit Nährbouillon überführt. Auf diese Weise läßt sich auch die Tiefenwirkung eines Desinfektionsmittels prüfen. Bei der praktischen Erprobung ergab sich, daß z. B. die Desinfektionswirkung von Formamint als völlig unzureichend anzusehen ist, Zephirol erwies sich am wirksamsten.

H. K.

Knöll, H.-Jena, **Über Bakterienfiltration.** (Erg. Hyg., Bakteriol., Immunitätsforschg, exp. Ther. **24**, 266, 1941.)

Der Bakteriologe und ehemalige Mitarbeiter des Frankfurter Kolloid-Instituts hat hier (auf 98 Seiten) nicht nur ein umfassendes Sammelreferat geschaffen, sondern auch vorher sehr Vieles überprüft und ganz

Neues hinzugefügt. Die Leistungsfähigkeit der Chamberland-Filter, Berkefeld-Kerzen, Jenaer gefritteter Glasfilter (G 5 auf 3), Lockerfilter, Seitz-EK-Schichten, Filtermembranen und Membranfilter werden gegeneinander abgewogen. Knöll's Vorarbeiten über die Bestimmung der Filterporenweite sind den Lesern der Kolloid-Zeitschrift (1939, 1940) schon zugänglich gewesen. — Stichproben aus dem weiteren Inhalt: Veränderung von Bakterien durch die Filtration, z. B. zeitweiliger Verlust der Farbstoffbildung. Bei hoher Konzentration die Möglichkeit einer Verstopfung der Poren durch Bakterien. Durchwaschen der Filter. Eine wichtige Auseinandersetzung mit den Angaben über ungewöhnliche filtrierbare Bakterienformen. Aus Filteranlagen können Metallspuren stammen, welche oligodynamisch zeitweise das Wachstum hemmen. Und weitere Warnungen vor Fehlern, die auf diesem Gebiet gemacht worden sind. R. E. Lg.

Baule, B., **Über die Ausbreitung einer thermischen Störung.** (Z. physik. Chem. Abt. B. **49**, 102, 1941.)

Verfasser bestimmt an Hand der Wärmeleitungsgleichung die Ausbreitung einer momentan freiwerdenden Wärmemenge, wie sie sich bei der Kondensation zu kleinen Flüssigkeitströpfchen einstellt. Die Störung breitet sich mit schnell abnehmender Intensität und Geschwindigkeit in das umgebende Medium aus. (Fortpflanzungsgeschwindigkeit nimmt mit $1/r$, Intensität mit $1/r^3$, r ist der durchlaufene Weg, ab.) K. Hoffm.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Armstrong, L. C.-Minneapolis, **Abbau und Umwandlung von Feldspäten und Spodumen durch Wasser.** (Amer. Mineralogist **25**, 810, 1940.)

Bei der Dialyse des Wassers, das auf Mikroklin, Albit oder Kurzit von weniger als 0,1 μ Teilchengröße gestanden hatte, geht ein Teil von allen in diesen Mineralien enthaltenen Verbindungen ($CaO > Na_2O > K_2O > SiO_2 > Al_2O_3$) durch die Membran. Kurzit gab fast die Hälfte seines Li ab. Das nicht zersetzte Pulver gab bei 100° C nur etwa die Hälfte des aufgenommenen Wassers wieder ab. Selbst bei 500° C war noch nicht alles verschwunden. R. E. Lg.

Walter, K.-Potsdam, **Über Polarisation im Nebel um FU Orionis.** (Z. Astrophysik **20**, 256, 1941.)

Der in der Umgebung dieses Sterns befindliche Dunkelnebel besitzt einen hellen Ausläufer, der nach der Erde hin besonders stark polarisiertes Licht aussendet. Walter vermutet, daß sehr kleine kugelförmige Teilchen diesen astronomischen Tyndall-Effekt geben. R. E. Lg.

Wildt, R.-Princeton, **Über die Möglichkeit des Vorhandenseins von Formaldehyd in der Atmosphäre der Venus.** (Astrophys. J. **92**, 247, 1940.)

Das hohe Albedo der Venus läßt sich nicht durch Wasserwolken erklären, da der Gehalt jener Atmosphäre an Wasserdampf viel zu gering ist. (Auch der Gehalt an freiem O_2 ist gering, der an CO_2 hoch.) Molekularer Formaldehyd ließ sich nicht nachweisen. Vermutet wird, daß er als Polymerisat in Form feiner Kriställchen vorhanden ist. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Weineck, E.-Leipzig, **Über den Einfluß hydrolysierender Fermente auf Viruskörper (Hühnerpest- und Vakzinevirus).** (Naturwiss. **28**, 172, 1940.)

Sie setzen die Virulenz nicht herab. Obgleich an Globuline gebunden, können diese Viruskörper keine Eiweißkörper der uns zur Zeit bekannten Bauart sein. Ihre Struktur scheint wesentlich komplizierter zu sein. R. E. Lg.

Schmidt, O.-Heidelberg-Ziegelhausen, **Charakterisierung und Mechanismus der Krebs erzeugenden Kohlenwasserstoffe.** (Naturwiss. **29**, 146, 1941.)

Nach E. Hückel gibt es 2 Gruppen von Valenzelektronen der Aromaten: A. Leicht in einfachen Bindungen unterzubringen, B. die nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden. Von B kommt je eines auf ein aromatisches C-Atom (auf Benzol also 6). Die lockere Bindung der B-Elektronen bedingt das chemische und einen Teil des physikalischen Verhaltens dieser Kohlenwasserstoffe. Kanzerogere Eigenschaften setzen außerdem ein Diffusionsvermögen und eine gewisse Beständigkeit voraus, damit sie nicht bei der notwendigen langen Berührung mit den Zellen z. B. durch Oxydation zerstört werden.

O. Schmidt berechnet die zur Anregung dieser Kohlenwasserstoffe notwendige Energie. Wahrscheinlich wird diese notwendige Energie durch Adsorption an Körpersubstanz weiter erniedrigt. So wird der Quantensprung im Nachbarmolekül, z. B. einem Eiweißmolekül, im Zellverband erleichtert. [Ähnlichkeit mit Bodenstein's Theorie des latenten Bildes, in der ebenfalls eine Adsorption den Elektronensprung des Primäreffektes erleichtert.] Bei den berechneten Umlagerungen im Eiweißmolekül wird auch das Verhältnis der d- und l-Moleküle im Sinn von Kögl erörtert. Jedoch scheint es für die hier besprochenen Elektronenverschiebungen und Molekülumwandlungen keine wesentliche Rolle zu spielen. R. E. Lg.

Ruska, H., Siemens & Halske AG., Berlin, **Über ein neues bei der bakteriophagen Lyse auftretendes Formelement.** (Naturwiss. **29**, 367, 1941.)

Bei den Versuchen zur Sichtbarmachung der bakteriophagen Lyse wurde elektronenmikroskopisch ein Formelement festgestellt, das in seiner Gestalt eine deutliche Gliederung zeigt. Es besteht aus einem massendichten, kugeligen Teil und einem zarten, stäbchenförmigen Fortsatz. Es fand sich bei Phagen von Streptokokken, Staphylokokken, Enterokokken, Proteus-, Ruhr- und Colibakterien.

Es wird zur Diskussion gestellt, ob es sich dabei um den Bakteriophagen selbst handelt und ob die früher als Phagenprotein abgebildeten Teilchen nur ein sekundäres bei der Lyse auftretendes Produkt ähnlich anderen geformten Produkten des Bakterienstoffwechsels darstellen.

[Es wäre interessant festzustellen, ob mit diesen Phagenstämmen Potenzierungseffekte (H. Bloch, Referat Kolloid-Z. **94**, 108, 1941) zu erzielen sind. Ref.] H. K.

Kausche, G. A., E. Pfankuch und H. Ruska-Berlin, **Beobachtungen über Schall- und Ultraschalleinwirkungen am Protein des Tabakmosaikvirus.** (Naturwiss. **29**, 573, 1941.)

In einem Fall wurden die 320 mμ großen Stäbchen auf solche von 160 mμ zerschlagen. Nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sie 280 mμ angenommen. Die Aktivität betrug 60 Proz.

des Anfangswertes. — Bei längerer Beschallung war ein Teil bis auf 40 mμ zerkleinert. Da aber immer noch größere Teilchen daneben vorhanden waren, konnte die Grenze des Aufhörens der Aktivität noch nicht bestimmt werden. R. E. Lg.

Reissmann, K., und W. Heim-Berlin, Militärärztl. Akad., **Tierexperimentelle Untersuchungen über den biologischen Wert von konserviertem Blut.** (Klin. Wschr. **20**, 414, 1941.)

Es herrscht die Meinung vor, daß das Eisen der eingebrachten Erythrozyten vielleicht die Neubildung von Hämoglobin befördern könne, daß aber ihr Hämoglobin nicht selber unmittelbar als Sauerstoffüberträger diene.

Mit Glukose-Zitrat konserviertes Blut war im Hundeversuch fähig, den Sauerstoff zu übertragen, wenn die Konservierung nicht länger als 20 Tage gedauert hatte. R. E. Lg.

Weiland, P., Hyg. Inst. Bonn, **Untersuchungen über die bakterizide Wirkung von Mesentericusfiltraten gegenüber Diphtheriebazillen.** (Zbl. Bakt., I. Abt. **147**, 321, 1941.)

Geeignete Stämme von Bazillus mesentericus, insbesondere wenn man durch Zusatz von Serum oder sonstigem organischem Eiweiß die S-Phase gewinnt, bilden in Nährbouillon Substanzen, die eine spezifisch bakterizide Wirkung auf Diphtheriebazillen ausüben. Es gelingt durch Abfiltration der Bakterien und Einengung, Präparate zu gewinnen, die bis zu einer Verdünnung von 1:1250 wirksam sind. Bei der Sterilfiltration durch Seitz-Filter ergab sich ein gewisser Verlust an wirksamer Substanz, z. B. ließ sich durch Filtration einer Charge mit dem Titer 1:50 durch Asbestfilter die aktive Substanz völlig entfernen. Bei Filtration großer Mengen erfolgt eine Absättigung des Filters, so daß noch erhebliche Mengen der wirksamen Substanz durchtreten. Es gelingt auch, durch Dialyse mittels eines Cellophanschlauches wirksame Dialysate zu bekommen. Aber es war außerordentlich schwierig, sterile Dialysate zu erhalten. Es gelang nicht restlos, den Übertritt der Mesentericuskeime in die Außenflüssigkeit zu klären. Vielleicht ist ein fermentativer Angriff des Bazillus mesentericus, der zu Läsionen der Cellophanmembran führt, anzunehmen. Durch Adsorption an Tierkohle ist das wirksame Prinzip restlos zu entfernen. Die Hitzebeständigkeit ist nur relativ, bei 60° tritt schon eine Abnahme der Wirkung ein. Völlige Zerstörung erfolgt durch Erhitzen für eine Stunde bei 110° C. H. K.

Smith, E. L.-New York, **Die Chlorophyll-Protein-Verbindung des grünen Blatts.** (J. gen. Physiol. **24**, 565, 1941.)

Weitere Stützen für diese Deutung der Verschiedenheit der Lichtabsorption des Chlorophylls im Blatt und in den Extrakten. Die Bindung ist eine stöchiometrische. Im Chloroplasten kommen durchschnittlich 16,1 Teile Chlorophyll auf 100 Teile Protein. R. E. Lg.

Smith, E. L.-New York, **Die Wirkung von Natriumdodecylsulfat auf die Chlorophyll-Protein-Verbindung des Spinatblattes.** (J. gen. Physiol. **24**, 583, 1941.)

Sreenivasaya (1938) hatte festgestellt, daß Na-dodecylsulfat das Protein des Tabakmosaikvirus in kleinere Teile zerlegt und daß dabei die Nukleinsäure abgetrennt wird. Eine Trennung des Chlorophylls vom Protein findet jedoch nicht statt. Dagegen tritt eine Abspaltung des Mg aus dem Chlorophyll ein. R. E. Lg.

Anson, M. L., und W. M. Stanley-Princeton, **Einige Wirkungen von Jod und anderen Reagenzien auf die Struktur und Aktivität des Tabakmosaikvirus.** (J. gen. Physiol. **24**, 679, 1941.)

Bekanntlich gibt nur denaturiertes, nicht natives Eialbumin die SH-Reaktion mit Nitroprussid und Porphyridin. Bei der Einwirkung von Jod auf das native Albumin werden jedoch die SH-Gruppen beseitigt. Auch Tabakmosaikvirus besitzt SH-Gruppen, die bei Einwirkung von Jod auf das native Virus beseitigt werden. Die Aktivität des Virus wird dadurch nicht beseitigt. Das nach der Beimpfung einer Tabakpflanze neu entstehende Virus hat wieder SH-Gruppen. Erst bei zu starker Jodwirkung, daß die Thyrosingruppen in Dijodthyrosin umgewandelt werden, erlischt die biologische Aktivität des Virus.

Inaktivierung des Virus durch Formaldehyd erfolgt deshalb, weil Aminogruppen beseitigt werden. Aus dem Schrifttum wird zum Vergleich angeführt: Azetylierung der Aminogruppen des Pepsins beseitigt nicht dessen protolytische Wirkung. Karoxypeptidase ist auch nach Formaldehydwirkung aktiv. Einige der SH-Gruppen der Urease können oxydiert werden, ohne daß die Wirkung auf Harnstoff verschwindet. R. E. Lg.

Mirsky, A. E., **Sulfhydrilgruppen von Eialbumin in verschiedenen denaturierenden Mitteln.** (J. gen. Physiology **24**, 709, 1941.)

Durch Hitze denaturiertes Eialbumin ist bei seinem isoelektrischen Punkt unlöslich in Wasser. Nach Denaturierung mit Harnstoff, Guanidinhydrochlorid oder dem Netzstoff Duponal ist es in diesen Mitteln zwar löslich, nicht aber nach ihrer Entfernung in reinem Wasser.

Natives Eialbumin gibt nicht die Nitroprussidreaktion, reduziert kein Ferrizyankalium und verbindet sich nicht mit Jodazetat. Denaturierung legt die SH-Gruppen so weit frei, daß diese Reaktionen eintreten können. Dies erfolgt auch durch die genannten Denaturierungsmittel. Die Zahl der SH-Gruppen ist äquivalent einem Zystingehalt von 0,96 Proz. Bloßlegung der SH-Gruppen und Unlöslichwerden [Hydrophobisierung durch die SH-Gruppen] gehören zusammen. R.E. Lg.

Smith, E. L., und E. G. Pickels-Columbia, **Die Wirkung von Netzmitteln auf die Chlorophyll-Protein-Komponente des Spinats, untersucht mit der Ultrazentrifuge.** (J. gen. Physiol. **24**, 753, 1941.)

Vorher war festgestellt, daß im grünen Blatt das Chlorophyll chemisch an ein Protein gebunden ist. Diese Bindung im Spinatblatt ist unlöslich in Wasser und Pufferlösungen. — Netzmittel wie Digitonin, Gallensalze und Natriumoxycholat spalten das Chlorophyll vom Protein ab. Durch den Übergang in echte Lösung ändert sich das Absorptionsspektrum und einige andere Eigenschaften des Chlorophylls. Das Protein wird durch diese Netzmittel denaturiert. Seine kleinsten Teilchen haben ein Molekulargewicht von 265000. Auch Natriumdodecylsulfat verwandelt die kolloide Lösung in eine echte. Die prothetische Gruppe des Chlorophylls bleibt hier aber in Verbindung mit Protein. Letzteres ist in kleinere Stücke gespalten. R. E. Lg.

Kurada, Y., und T. Nakamura-Kyoto, **Verhalten der Chromomenaten bei der Mitose, IX.** (Cytologia **10**, 492, 1940.)

Weiterer Ausbau der Feststellungen über die verschiedenen Spiralstrukturen der Chromosomen,

welche Kuwada (ebenda **10**, 211, 1939) in einem großen kritischen Sammelreferat zusammengefaßt hatte. Auch hier findet man neben dem an sich wichtigen Morphologischen wenig über das Ursächliche. Durch die durch Entquellung einer Matrix herbeigeführte Kontraktion wird die Spiralisierung eines Chromonema verstärkt und die beiden Teile einer Doppelspirale rücken dichter zusammen. Umgekehrt führt Quellung zu einer Auseinanderziehung der Spirale. Es ist dabei aber notwendig, sowohl für die ganzen Chromosomen, wie auch für die Chromatiden und die Halbchromatiden besondere Matrizes anzunehmen, die unabhängig voneinander quellen und entquellen können.

[M. Sigenaga, Japan. J. Botany **10**, 383 (1940), hat ein künstliches Aufrollen der Spiralen durch Behandlung mit Neutralsalzen herbeiführen können.]

R. E. Lg.

v. Frankenberg, G.-Braunschweig, **Ausgleich einer künstlichen Gewichtsvermehrung durch die Larve von Corethra.** (Zoolog. Anz. **74**, 237, 1928.)

Die Larve der Büschelmücke schwimmt an der Oberfläche des Wassers. Das Gleichgewicht für das Schweben wird erhalten durch entsprechende Einstellung der Größe der vier Schwimmblasen des Tracheensystems. Erhöht sich das Gewicht durch Nahrungsaufnahme, so erfolgt die Vergrößerung der Blasen durch Quellung ihrer Wände schon vor der Verdauung der Nahrung. Deshalb wird Nervenvermittlung angenommen. — Eine hängende Larve wurde durch Anlegung eines Stanniolrings erheblich beschwert. Es erfolgte Quellung der Blasenwand und Wiedereinstellung des Gleichgewichts. R. E. Lg.

Marsh, G.-Tortugas, **Die Wirkung von Licht auf die EMK von Valonia ventricosa I.** (Pap. Tortugas Lab. **32**, 67, 1939.)

Die Spannung zwischen Außenmedium und einer in die Vakuole eingestochenen Kapillare wird bei wechselnder Lichtintensität gemessen. Dann ergibt das positive Zellsaftpotential im stationären Zustand gegen den Logarithmus der Lichtintensität eine ziemlich symmetrische Kurve mit dem Maximum bei ∾ 250 Fuß-Kerzen; die Potentialabnahme bei hohen Lichtstärken ist dabei reversibel (also nicht durch Zellschädigung bedingt). Intermittierende Belichtung gleicht ungefähr der Wirkung von halber Beleuchtung; starke Belichtung vorher dunkel gehaltener Algen führt zu beträchtlicher Potentialzunahme und ergibt erst nach Stunden den niedrigeren Wert stationären Zustandes. Die Deutung nimmt eine Wirkung des Lichtes auf das Potential über die O_2-Produktion bei der Photosynthese an; da indessen nach anderen Erfahrungen das Potential vom O_2-Druck in weiten Grenzen unabhängig ist, muß der gebildete O_2 ein besonders aktiver sein. [Ob aber aus den Messungen auf die biologischen Potentiale geschlossen werden kann, indem die Messungsergebnisse doch vielleicht die Differenz zweier Potentiale — zwischen Außenmedium und Protoplasma wie zwischen diesem und der Vakuole — darstellen?] —r.

Schopfer, W.-Bern, **Zellphysiologische Untersuchungen über das Thiochrom.** (Soc. de Physique et d'hist. nat. **57**, 49, 1940.)

Das gesamte Dehydrierungsprodukt des Aneurins aus einem Bierhefepräparat fluoresziert bei UV-Bestrahlung sehr stark blau bis violett, verliert aber diese Eigentümlichkeit bei Reduktion durch Na_2SO_4; bei fluoreszenzmikroskopischer Untersuchung der Aufnahme in lebende Epidermiszellen der Allium-Zwiebelschuppen nimmt zuerst die Membran, später das Plasma und zuletzt die Vakuole die Substanz auf. Verf. erwägt die Möglichkeit, Thiochrom als Fluoreszenzindikator für das Eindringen von Askorbinsäure oder Glutathion zu verwenden. —r.

Hofmeister, L.-Wien, **Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen II.** (Protoplasma **35**, 161, 1941.)

Nach Mikroinjektion wirken auf den Vakuoleninhalt (Parenchymzellen der Stengel und Blätter von Symphytum) verfestigend: Neutralrot, Toluylenblau, Neutralviolett, Methylenblau, Pyronin, Trypaflavin; alle außer dem letzten verfestigen den Inhalt auch bei Vitalfärbung. Acridin-Orange färbt nur, ohne zu verfestigen; keine Färbung und Verfestigung der sich kontrahierenden Vakuole rufen Magdalarot, Indulin, Capriblau, Rosindulin, Gallein und Coerulein hervor, nur Färbung endlich Erythrosin und Fluoreszein. Bei Methylenblau-Injektion in nicht mehr ganz flüssige Vakuolen dringt der Farbstoff manchmal in gerichteten Bahnen vor, die ähnlich durch eine hier beschriebene Säurebehandlung der Zelle als „Gitterkörper" dargestellt werden können. Zur Deutung der Entstehung wabiger Strukturen und nicht strukturierter geloider Körper werden die Komplexkoazervate Bungenberg de Jong's (1939) herangezogen. Mikrochemisch ist das Fehlen von Gerbstoffen, Eiweißen und Zellulose und das Vorkommen von Pektinen im Zellsaft des Objekts erwähnenswert. Bei Plasmolyse und Spontankontraktion mag die Verfestigung der Vakuole auf Synärese, bei Einwirkung von Farbstoffen wohl auf Fällung beruhen. —r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Dichroskopie und Metachroskopie. Der Dichroismus und Metachroismus besonders substantiv gefärbter Pflanzenmembranen als ein Hilfsmittel zum Erforschen der physikalisch-chemischen Beschaffenheit derselben.** (Protoplasma **35**, 237, 1941.)

Nach einer die verschiedenen Eigenschaften beschreibenden Übersicht der einzelnen Zellwandstoffe und des Holzes und der Darstellung des Micellierungsnachweises mittels Bernauer'scher Polaroidplatten wird die dichroitische Färbung mit zahlreichen substantiven und nicht-substantiven Farbstoffen vor allem an der Ramiefaser behandelt; besondere Berücksichtigung finden Beispiele für Zellwandungen, die streuen. Zur Dichroskopie am besten geeignet sind substantive Farbstoffe, die sich mit gestreckten Teilen ihrer Molekeln auch gestreckt einlagern; auch Jodreagenzien lagern sich scharf an die Micelle an (besonders gut nach Überführen der Zellwände in Amyloide); andere Farbstoffe und Silberreagentien versagen besonders bei lockeren und „streuenden" Membranen oft. Schließlich werden Metachroskopie an ausgewählten Färbereihen und die Nomenklatur der behandelten Micellierungen zusammengestellt. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Untersuchungen über thermo- und photochemische Prozesse beim Absterben der Zelle, VII. Kalorimetrischer Vergleich lebender Zellen und Gewebe mit dem zellarmen Bindegewebe.** (Protoplasma **35**, 390, 1941.)

Zum Unterschied früher untersuchter Objekte (Kolloid-Z. **80**, 372; **82**, 116, 232; **84**, 113; **87**, 222; **88**, 99) zeigt das Gewebe des Rindernackenbandes keine intramolekulare Atmung und nach Abtötung durch die Enzyme nicht zerstörende Gifte (Benzol)

nur schwache Autolyse; seine spezifische Wärme ist [wohl wegen des geringen Wassergehalts] sehr klein. Durch konzentrierte Sublimatlösung wird eine über 10mal so geringe Wärme freigesetzt, und die Todeswärme ist mehr als 50mal kleiner. Im Bindegewebe werden daher nur die Zellen, nicht die Fibrillen, als lebend angesehen, und nur ersteren werden Vitaide (s. Kolloid-Z. **82**, 232) zugeschrieben. —r.

Wergin, W., **Über den Aufbau pflanzlicher Zellwände, VI. Polarisationsoptische Untersuchungen am Beginn der Ontogenese der Baumwollhaare.** (Planta **30**, 800, 1940.)

Aus den Integumenten der Samenanlage hervorgegangene Epidermiszellen des Samenkorns zeigen an bestimmten Verdickungsstellen der Außenwand starke negative Doppelbrechung zum Unterschied positiver der übrigen Wandstellen. Nach Ergebnissen bei Chloroformbehandlung werden die Verdickungen durch einen der lipoiden Phase angehörenden (vermutlich wachsartigen) Stoff gebildet. Mit beginnender Ontogenese wird das hier aufgespeicherte Material verbraucht; Untersuchungen von Heß und Mitarbeitern legen nahe, diese Wachsphase als notwendigen Faktor bei Bildung und Streckung der jungen Wände anzusehen. —r.

Lundegårdh, H.-Stockholm, **Anionenatmung und Bluten.** (Planta **31**, 184, 1940.)

Die bei der Atmung freiwerdende Energie soll osmotische erzeugen, d. h. Anionen müssen durch die Atmungsenergie vom O_2-reichen Außenmedium durch die negativ geladene Membran in das O_2-arme Zellinnere gebracht werden und dort angehäuft und in die Gefäße abgegeben werden. Solange das Wurzelparenchym wassergesättigt ist, muß daher Wasser osmotisch in die Gefäße und emporgepreßt werden, ein Gefäß der Wurzel also wie ein Osmometer arbeiten. [Ein andere Möglichkeiten ausschließender Beweis wird also eigentlich nicht gegeben.] —r.

Ullrich, H.-Müncheberg, und A. Mäde, **Studien über die Ursachen der Frostresistenz II.** (Planta **31**, 251, 1940.)

Die Untersuchungen, nach denen zwar nicht infiltrierte, aber turgeszente und welke Blätter (Plectranthus frutic.) einen Unterkühlungseffekt zeigen, seien hier wegen der ergänzenden Versuche mit wasser- und NaCl-getränktem Filtrierpapier und mit Gelatineplättchen erwähnt, die allerdings den Unterkühlungseffekt nicht zeigen. Die Erscheinung kann bei den Blättern also nur auf der geringen Temperaturleitfähigkeit der Luft in den Interzellularen, nicht aber auf kolloider Bindung des Wassers beruhen. —r.

Boas, Fr.-München, **Vom Formbild zum Wirkbild.** (Z. ges. Naturwiss. **1941**, 31.)

Das zur Abrundung des Gesamtbildes neben dem Formbild der Pflanze hier erneut geforderte Wirkbild wird an Beispielen erläutert, so an Colchicinwirkungen, am Einfluß von Geruchsstoffen, an der Unterwasserprobe (Keimentwicklung, Fäulnis, Lebensfähigkeit von Blättern, Algenwachstumsprobe) und der Oberflächenspannungsprobe von Pflanzensäften, die als Schüttelprobe ausgeführt wird und die Höhe der Schaumsäule mißt, aber auch die Schaumbeschaffenheit beachtet (Erkennung übersehener Wiesenpflanzen); auf die Saponinpflanzen wird kurz hingewiesen. —r.

Pfeiffer, Hans H.-Bremen, **Aufgaben und Ergebnisse der Zentrifugenmikroskopie.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 379, 1941.)

Insofern diese vor 10 Jahren von E. Newton Harvey und A. L. Loomis vorgeschlagene neue Technik und ihre seitdem verschiedentlich vorgenommenen Abänderungen und Ergänzungen durch Kombination mit weiteren Versuchs- und Messungsvorrichtungen auch die kolloidchemische Natur des Zytoplasmas und des Zellkerns zu analysieren sucht, scheint hier ein Hinweis auf den Bericht erwünscht, der Bau und Wirkungsweise der ursprünglichen und verschiedener abgeänderter Apparaturen und deren Leistungsfähigkeit behandelt und mit einem Ausblick auf die künftige Stellung der Technik in der experimentellen Zytologie schließt. —r.

Strugger, S.-Hannover, **Die Kultur von Didymium nigripes aus Myxamöben mit vitalgefärbtem Plasma und Zellkernen.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 415, 1941.)

Der normale Entwicklungszyklus des Objekts wird durch vitale Färbung mit Acridinorange trotz der elektroadsorptiven Bindung an das Eiweißgerüst von Zytoplasma und Kern nicht gestört, sondern unverändert fortgesetzt. —r.

Huber, Br., **Gesichertes und Problematisches in der Wanderung der Assimilate.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **59**, 181, 1941.)

Nicht zum wenigsten im Anschluß an die hier bereits erwähnten Versuche von E. Rouschal (Flora **35**, 135, 1941) ist dieser Bericht über die Siebröhren als Wanderbahnen, die Geschwindigkeit des Assimilatstromes und die Mechanik der schnellen Assimilatwanderung wichtig; letztere wird entgegen J. Sachs, W. Pfeffer u. a. wie bei Rouschal dahin erklärt, daß sich „die Entscheidung zugunsten der Massenströmungslehre ankündigt". —r.

Drawert, H.-Jena, **Zur Frage der Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle, II. Die Aufnahme basischer Farbstoffe und das Permeabilitätsproblem.** (Flora **34**, 159, 1940.)

Nach den Versuchen mit den früher benutzten Farbstoffen werden 40 weitere der Azofarbstoffe, Auramine, Triphenylmethan-, Xanthon-, Azin-, Oxazin- und Akridinfarbstoffe in 0,01proz. Lösungen, die durch Phosphatpuffergemische auf wechselnde C_H abgestuft worden sind, außer an Allium cepa auch an gerbstoffführenden Zellen von Spirogyra, Sempervivum-, Doronicum- und Impatiensarten benutzt und in gründlichen Modellversuchen auf Löslichkeit in Toluol, Chloroform und Toluol-Ölsäuregemischen und auf elektrophoretische Wanderungsrichtung untersucht. Wie im Reagenzglas mit dem Farbstoff und einer wässerigen und einer Ölphase der von der C_H und von dem Neutralsalzgehalt abhängige Verteilungskoeffizient über die Verteilung des Farbstoffes zwischen den beiden Phasen entscheidet, wird an gerbstofffreien Zellen je nach dem elektrischen Zustande des Farbstoffes und den Lösungsaffinitäten des Zellsaftes die Aufnahme oder Nichtaufnahme des Vitalfarbstoffes bestimmt, wobei freilich genau zu unterscheiden bleibt zwischen Innen-, Membran- und Gesamtaufnahme sowie Permeation. Die Permeabilität der Grenzschichten begrenzt anscheinend nur selten die Farbstoffaufnahme. Gerbstoffhaltige Vakuolen speichern die Farbstoffe durch Bildung eines unlöslichen Tannats. Von den erprobten Farb-

stoffen werden 18 vom Plasma der oberseitigen Epidermiszellen der Zwiebelschuppen, 17 vom Zellsaft der unterseitigen Zellen gespeichert. Die Hemmung der Farbstoffaufnahme durch Salzionen (deutlich nur bei Gebrauch von $AlCl_3$, während KCl und $CaCl_2$ selbst in höheren Konzentrationen wirkungslos bleiben) kann nicht durch Permeabilitätserniedrigung und nicht durch Adsorptionsverdrängung der Farbionen durch Salzionen erklärt werden, vielmehr sollen die Salze den elektrischen Zustand des Farbstoffes verändern und so den Verteilungskoeffizienten beeinflussen. (Der Erklärung für die von Borriss mitgeteilte Förderung der Farbstoffspeicherung durch Alkali- und Erdalkalisalze wird dieser nicht zustimmen.)— Weitere Einzelheiten mögen in der Arbeit selber nachgelesen werden, deren Ergebnisse am ehesten auf Grund der Ultrafiltertheorie W. Ruhland's verstanden werden können. —r.

Kreuz, Joh.-Wien, **Der Einfluß von Kalzium- und Kaliumsalzen auf die Permeabilität des Protoplasmas für Harnstoff und Glycerin.** (Österr. Bot. Z. **90**, 1, 1941.)

Im Verhältnis zu Tradescantia elongata steigt die Permeabilität für Harnstoff in der Reihe Allium cepa, Valeriana officinalis, Caltha palustris, Mentha aquatica, Campanula trachelium und Taraxacum officinale auf das 6-, 21-, 55-, 130-, 520- und 1000fache an; dieselbe Reihe ergibt sich für die Hemmung der Permeabilität beider Anelektrolyte durch $CaCl_2$- bzw. Traubenzuckerzusatz. $CaCl_2$ zeigt sich hierbei — zumal bei den hochpermeablen Objekten — als dem Zucker überlegen. Bei hochpermeablen Taraxacumzellen ist die Hemmung der Harnstoffpermeabilität durch Vorplasmolyse mit $CaCl_2$ stets größer als die durch Vorbehandlung mit hypotonischen Salzlösungen. Während die Plasmolyse sich hauptsächlich an hochpermeablen Objekten hemmend geltend macht, hemmt $CaCl_2$-Zusatz in allen Fällen. — Nimmt man für den Harnstoff bei hochpermeablen Zellen hauptsächlich Porendurchlässigkeit, bei niedrigpermeablen Durchtritt auf dem Lösungswege an, so hemmt $CaCl_2$ offenbar beide Permeationswege, die Porenpermeation aber wesentlich stärker. —r.

Šmuk, A., und A. Guseva-Moskau, **Untersuchung der polyploidieauslösenden Wirkung von Methoxylderivaten des Benzols und Naphthalins bei Pflanzen.** (Doklady Akad. Wiss. USSR. **30**, 634, 1941.)

Šmuk, A., und A. Guseva-Moskau, **Veränderung der Wirksamkeit polyploidieauslösender Stoffe durch Hydrierung.** (Doklady Akad. Wiss. USSR. **30**, 637, 1941.)

Die Einführung der das Colchicin, das Polyploidie auszulösen vermag, auszeichnenden Methoxylgruppe führt bei andern Substanzen an keimenden Weizenkörnern nicht zu dieser Wirkung, die danach ebenso von der Stellung der Substitutionsgruppe und vom Charakter des Grundkörpers abhängt. — Nach der andern Mitteilung büßen die untersuchten Kohlenwasserstoffe ihre polyploidieauslösende Wirkung durch Hydrieren ein. —r.

Oksent'jan, U. G.-Moskau, **Die Aktivität der Milchsäurebakterien im Zusammenhang mit der Adsorption.** (Mikrobiologie Moskau **9**, 3, 1940.)

Die Adsorptionsfähigkeit für Milchsäurebakterien und Hefen nimmt nach dieser russischen Arbeit mit Abnahme der negativen Ladung der Adsorbentien (Talkum < Kaolin < Tierkohle) zu. Die Adsorption hemmt die physiologischen Funktionen der Mikroorganismen außer ihrer Vermehrung. —r.

Kondrat'jewa, T. M.-Moskau, **Der Einfluß von Kalziumsalzen auf den Bau und die Lebenstätigkeit der Hefen.** (Mikrobiologie Moskau **9**, 114, 1940.)

Der Einfluß der Ca-Salze besteht in einer Anreicherung von Fetten, Verdickung der Zellwände, Abrundung der Zellen; die Vermehrungstätigkeit wird proportional der Salzkonzentration unterdrückt, Sporenbildung aber stark stimuliert (ebenso die Gärung bei Zugabe von 0,1 mol Ca-Salzen zur Bierwürze). —r.

Ryschkow, W. L., und W. A. Smirnowa-Moskau, **Über den Gehalt des Tabakmosaiks an Virus in den Plastiden der Tomaten.** (Mikrobiologie Moskau **9**, 178, 1940.)

Obgleich die Plastiden erkrankter Zellen das Virus in ziemlich hohen Konzentrationen enthalten, vermögen sie nach dieser russischen Arbeit im isolierten Zustand bei p_H 4,6 oder 7,6 kein Virus zu adsorbieren; dessen Bindung muß also schon in frühen Entwicklungsstadien der Plastiden erfolgen. —r.

Buchníček, J.-Brünn, **Über den Einfluß der Konzentration von Wasserstoff- und Neutralsalzionen auf das Wurzelwachstum.** (Stud. bot. čechica **3**, 27, 1940.)

Die Versuche mit Zea Mays-Keimpflanzen in Tottingham'scher Nährlösung der Konzentrationen $^1/_1$ bis $^1/_{128}$ und der p_H-Stufen 4,0 bis 9,8 ergeben je zwei Optima und ein Minimum des Wachstums bei bestimmten Konzentrationen und bestimmten p_H-Bereichen. Gegenseitige Verschiebungen der beiderlei Kurven werden mit einem Antagonismus der $H^·$ (bzw. OH') und Neutralsalzionen gedeutet. Das Wachstumsminimum wird wie von F. Boas, H. Pfeiffer und S. Strugger mit dem isoelektrischen Punkte der Zellampholyte in Beziehung gebracht; für das Streckenwachstum wird die Auffassung Strugger's mit Ergebnissen der Hormonforschung zu einer Hypothese verknüpft [welche allerdings das unerwiesene Vorkommen eines weiteren Hormons mit der Dissoziationskonstanten im alkalischen Bereich vorausgesetzt]. —r.

Pfeiffer, Hans H.-Bremen, **Über experimentelle und thanatologische Beeinflussung der leptonischen Struktur undifferenzierten Cytoplasmas.** (Z. Altersforschg **3**, 57, 1941.)

Die bei experimenteller Dehnung ebenso wie nach Altern an den verschiedensten Gymnoplasten (Epidermiszellen der Zwiebelschuppen, menschliche Speichellymphozyten, Hämozyten verschiedener Insektenlarven) nach der Brace-Köhler'schen Methode gemessenen Veränderungen der positiven Doppelbrechung wird als Beweis für die Zunahme des Orientierungsgrades leptonischer Fadenmolekeln nach den beiderlei Ursachen angesehen und läßt dann die Alterung als eine erhöhte Aggregation der Teilchen als Folge entweder dehydratativer Veränderungen oder einer Annäherung an die Zone um den isoelektrischen Punkt verständlich werden. —r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Der Bau der Spaltöffnungen III.** (Repert. spec. nov., Beih. **123**, 1, 1941.)

Der Micelldehnungssatz, daß nämlich Dehnbarkeit und Überdehnbarkeit der Membranen senkrecht zur größten Micellachse am größten ist, wird in

diesem Teil der Untersuchungen auf die Spaltöffnungen angewandt und wiederum bestätigt gefunden. Die radiale Micellierung der Schließzellen ist wichtig für Öffnungs- und Schließbewegungen der Spaltöffnungen. Besonders bei Schließzellen mit unverdickten Wänden wirkt allein jene horizontale Bewegungskomponente; daneben gibt es aber oft, entsprechend der H. Schwendener'schen Theorie, eine vertikale, die gegen die Micellierung stattfindet. Nach der Micellierung lassen sich ferner leicht ähnliche Typen der Spaltöffnungen als konvergente Bildungen erkennen; doch mag zu der Mannigfaltigkeit der morphologischen Formen die Arbeit selber eingesehen werden. —r.

Benetato, G., R. Oprean und N. Munteanu-Budapest, **Der Einfluß des Alters und gewisser Hormone auf den kolloiden Zustand der Gewebseiweißkörper.** (J. Physiol. et Path. gén. **37**, 110, 1939.)

Die Kurve der in den Geweben vorhandenen löslichen N-Menge nimmt mit wachsendem Alter bis zu einem Maximum zu und dann wieder beträchtlich ab. Die an den Gewebeeiweißen gefundenen Altersveränderungen können also nicht völlig mit dem Altern von Kolloiden zusammenfallen; geschlossen wird, daß im Alter die Funktion der Nebennierenrinde nachläßt und so die Gewebeeiweiße Veränderungen erleiden. —r.

Kinoshita, S.-Tokyo, **Über den Einfluß des elektrischen Stroms auf die Rhythmik der Protoplasmaströmung bei den Myxomyceten-Plasmodien.** (Bot. Magaz. Tokyo **54**, 52, 1940.)

Die kathodische Bewegung des kriechenden Plasmodiums (Didymium nigripes var. xanthopus) bei Durchleiten des Stromes durch den Nährboden soll durch Veränderung des Verhältnisses der Zeitdauer progressiver und regressiver Plasmaströmung verursacht werden. —r.

Bode, O.-Bonn, **Assimilation, Atmung und Plastidenfarbstoffe in verschiedenfarbigem Licht aufgezogener Fontinalis-Pflanzen.** (Jb. wiss. Bot. **89**, 208, 1940.)

Hinter Filter aus Safraninlösung gezogene Sprosse assimilieren und atmen hinter dem gleichen (Rot-) Filter stärker als hinter blauem aus Kupferazetatlösung (die auf gleichen Energiegehalt abgestimmten Filter überschneiden sich nicht) und vermehren die Chlorophylle zu ungunsten der Karotinoide; hinter Blaufilter gezogene Sprosse verhalten sich in allem umgekehrt. Das Trockengewicht ist unerwarteterweise bei Kultur im blauen Licht relativ höher. Das Protoplasma soll der Rezeptor der Strahlung sein und die Atmungsintensität beeinflussen. —r.

Gordon, H., und T. Csáky-Budapest, **Über die Durchlässigkeit der Darmepithelzellen in Rana fusca.** (Arch. exper. Zellforschg **24**, 233, 1941.)

Die Darmepithelzellen des Jejunum zeigen gegen nachweislich monodisperse, saure, fettunlösliche Farbstoffe an der Seite des Darmlumens einen Grenzwert der Durchlässigkeit von 8,5 Å, an der den Blutgefäßen zugewandten Seite einen solchen von 9,7 Å; weder durch Abkühlung noch durch Ca- oder K-Anreicherung des Mediums ist dieser Unterschied der Durchlässigkeit (der übrigens bei Nierentubuluszellen weit größer ist; s. Kolloid-Z. **94**, 368) abzuändern. —r.

Lehotzky, P. v.-Csikvánd, **Über das Altern I.** (Arch. exper. Zellforschg **24**, 263, 1941.)

Zum Unterschied von Vl. Růžička nimmt Verf. eine Verminderung der Differenz zwischen isoelektrischer und aktueller Reaktion der Zellampholyte nicht durch Aziditätsverschiebungen im Gewebe, sondern durch Verschiebung des isoelektrischen Punktes zu höheren p_H-Werten an; diese Verschiebung soll entweder durch erhöhte Aminität der NH_2-Gruppe oder durch Eintritt weiterer NH_2-Gruppen in die Eiweißmolekel hervorgerufen werden. [Sicher bedarf es aber gründlicher Prüfung, wieweit die angenommene Zunahme der „Konstanten" der Alkalidissoziation bzw. Abnahme der Säuredissoziation für die einzelnen Eiweiße möglich ist.] —r.

Pfeiffer, Hans H.-Bremen, **Quantitative polarisationsoptische Versuche mit reflektiertem Lichte I.** (Arch. exper. Zellforschg **24**, 273, 1941.)

Die einheitlich positive Aufhellung von Myofibrillen in myoblastenartigen Zellen der Explantate von Insektenmuskeln und die nachträgliche Ausbildung von Querseptierungen legt zusammen mit andern Ergebnissen der im auffallenden Lichte vorgenommenen Messungen vor allem angedehnten und an thermisch kontrahierten Explantaten zur Leptonik der Objekte die Annahme nahe, daß in den Myofibrillen die ganze Länge durchziehende, übereinstimmend strukturierte Hauptvalenzkettenkomplexe (Polypeptid- oder Myosinfadenmolekeln) auftreten, daß aber die spätere Querseptierung auf der vollkommeneren Orientierung in den Q-Abschnitten und gestörter Verteilung (Überkreuzung wie nach K. Hürthle oder aber Einknickung oder Fältelung) in den I-Bändern beruht. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Rummel, K.-Düsseldorf, **Vom Wesen der Flamme.** (Stahl, Eisen **61**, 364, 1941.)

Die „Rußstrahlung" geht von weißglühenden C-Skeletten aus. Sie erhöht stark die Wärmeübertragung und ermöglicht dadurch das Schmelzen des Stahls im Siemens-Martin-Ofen, während dieses mit Wasserstoff nicht möglich wäre.

Die Bildung der C-Skelette wird gedeutet: Bei Verbrennung unter Luftmangel spalten die schweren Kohlenwasserstoffe H-Atome ab. Diese vereinigen sich unter sehr hoher Wärmetönung über Kettenreaktionen mit den O_2. Je zwei Restmoleküle der schweren Kohlenwasserstoffe lagern sich aneinander und bilden ein neues größeres Molekül. Diese spalten dann wieder je ein H-Atom ab. Bei der Wiederholung dieses Vorgangs bilden sich immer größere H-ärmere Moleküle, die zu festen Skeletten sublimierenden Moleküle. Durch den verbrennenden H geraten sie in Weißglut. Bei weiterer O_2-Zufuhr verbrennen sie selbst. Bei ungenügender O_2-Zufuhr können sich unverbrannte Kohlenwasserstoffe auf den erkalteten C-Skeletten kondensieren, wodurch der (fettige) Ruß entsteht.

Von diesen gelben oder weißen Flammen sind die rötlichen zu unterscheiden. Sie entstehen bei der völligen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in C und H, wenn man über die zur Umwandlung in Öle oder Teere notwendige Temperatur erhitzt hatte. — Der Rauch besteht im wesentlichen aus Ascheteilchen und C,

der unter die Entzündungstemperatur abgekühlt wurde.

Bei methanhaltigen Gasen, z. B. Koksofengas, kann eine Selbstkarburierung der Flamme erfolgen, indem das Methan sich in schwere Kohlenwasserstoffe umwandelt, die dann bei der Verbrennung Skelette bilden. Allerdings ist die Temperaturspanne hierfür nur klein, da das Methan bei zu niedriger Temperatur unzersetzt bleibt und bei zu hoher zerfällt.

[Ausführlicher ist dieses dargestellt von K. Rummel und P. O. Veh im Arch. Eisenhüttenk. **14**, 489 und 533 (1941). — Es liegt also auch hier ein kolloider Wärmeindikator vor. Der Begriff der „Isokoloren" wird geprägt. — Im Anschluß an die Selbstkarburierung und Skelettbildung kann man zu der Frage angeregt werden, ob auch Synthesen in tierischen und pflanzlichen Organismen in ähnlicher Art an die Oxydationen gekoppelt sind. Ref.] R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Zweiling, G.-Duisburg, **Vorschriften zur Abwehr der Silikosegefahr.** (Gießerei **27**, 362, 1940.)

Vorschlag zur Verwendung von Stahlsand. Dieser kann 150 bis 200mal benutzt werden, Quarzsand dagegen nur 4 oder 5mal. R. E. Lg.

Werner, E.-Karlsruhe, **Die Phosphatverfahren und ihre derzeitige Anwendung.** (Oberflächentechn. **18**, 39, 1941.)

Bei der Wirkung der Gemische der Phosphate des Mn, Fe oder Zn mit freier Phosphorsäure erlangen Werkstücke aus Eisen, Stahl oder Zink bereits eine gewisse Korrosionsbeständigkeit. Um diese vollständig zu machen, müssen sie durch Tauchen mit einer Öl- oder Lackschicht versehen werden. R. E. Lg.

Bablik, H.-Wien, **Die Vorbehandlung feuerverzinkter Gegenstände für das Anstreichen.** (Oberflächentechn. **18**, 57, 1941.)

Wenn auch wegen legierungsmäßiger Verbindung des Zn mit dem Fe der Korrosionsschutz genügt, so ist doch zuweilen aus optischen Gründen noch ein Anstrich erwünscht. Um ihn zum Haften zu bringen, ist Aufrauhung der Zn-Schicht notwendig. Mehrmonatliche Bewitterung ist günstig, auch Anätzung mit einer Phosphatlösung, die dann durch Auswaschen entfernt werden muß. Synthetische Harze sind in Mischung mit Zinkstaub oder ZnO zum Anstrich brauchbar. R. E. Lg.

Vahramian, A. T., **Über die Passivierung von Silber während der elektrischen Abscheidung.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. **27**, 803, 1940.)

Elektrische Abscheidung aus $AgNO_3$ auf einer Ag-Kathode. Ausgeschaltet werden konnte die Bildung einer Schicht von Ag_2O oder von Ag_2^+ (nach Kohlrausch aus Ag + Ag^+). Ursache der Passivität war die Anwesenheit organischer Verunreinigungen im Elektrolyten. Zusatz von 0,2 Proz. Dextrose steigert die Passivität sehr. [In Amerika hat man starke Störungen bei der Versilberung von Glas beobachtet, die dadurch entstanden, daß das zur Reinigung der Silberlösung benutzte Filtrierpapier reduzierende Zucker abgab. Ref.] R. E. Lg.

Kochendörfer, A.-Stuttgart, **Über den Zusammenhang zwischen Verfestigung und Gitterverbiegungen.** (Naturwiss. **29**, 456, 1941.)

Aus dem Auftreten von Asterismus an gedehnten kubisch-raumzentrierten Kristallen hatte C. Andrade (1940) geschlossen, daß Verbiegungen oder Verwindungen des Gitters notwenig zur Verfestigung seien. Es wird hier jedoch nachgewiesen, daß Verbiegung nicht notwendig sei. Denn Verfestigung tritt auch bei Naphthalinkristallen auf, die in dünnen Gleitschichten lediglich durch Schubkräfte in der Gleitebene parallel zur Gleitrichtung beansprucht wurden. R. E. Lg.

Krisch, A.-Düsseldorf, **Der Fließvorgang im Stahl bei Raumtemperatur unter ruhender Belastung.** (Naturwiss. **29**, 547, 1941.)

Es war bekannt, daß es beim Zerreißversuch bei Temperaturen zwischen 300 und 400° C notwendig war, die Geschwindigkeit der Dehnung genau zu beachten. Bei 450 bis 500° C werden die Verhältnisse noch verwickelter. Läßt man den Stahl dann etwa 3 Stunden bei einer anscheinend viel zu geringen Belastung stehen, so schreitet die Verformung noch eine zeitlang fort. Aber auch bei Zimmertemperatur kann man bei gewissen Stählen unter diesen Umständen noch ein wochenlanges Fließen feststellen. R. E. Lg.

Bardenheuer, P., und R. Bleckmann-Düsseldorf, **Zur Frage des Erstarrens von Stahl in Gußblöcken.** (Naturwiss. **29**, 550, 1941.)

Die den Stahlwerken bekannte Tatsache, daß sorgfältig erschmolzener Stahl sich bei überraschend niedriger Temperatur noch vergießen läßt, spricht für Unterkühlung. [Vortäuschung einer ungewöhnlich niedrigen Viskosität. Ref.] — In kleinen Tiegeln aus Klebsand ist eine Unterkühlung um 250° C möglich. Voraussetzung ist die lückenlose Umhüllung des Stahls mit geschmolzener Schlacke. Beim Umrühren vermindert sich die Unterkühlbarkeit auf 150° C. Das gilt für C-armen Stahl. Bei C-reicherem ist sie etwas geringer. — Beim Vergießen wirkt aber das außen zuerst entstandene feste Metall als Keim und läßt [größere] Unterkühlungen nicht zu. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Dietzel, A.-Dahlem, **Strukturchemie des Glases.** (Naturwiss. **29**, 537, 1941.)

Die Annahme, daß die zusammenhaltenden Kräfte die Anziehungskräfte zwischen Ionen sind, ist wesentlich besser begründet als die Annahme eines Zusammenhaltens des Glasgerüstes durch Dipolkräfte. Denn für die erstere, stärkere Bindung spricht die hohe Festigkeit und Zähigkeit des Kieselglases auch bei hohen Temperaturen. Dietzel verfolgt systematisch den Einfluß der Einführung anderer Ionen in das SiO_2-Glas, auch auf die Färbung der Lockerung und Verdichtung der O_2-Hüllen auf die Farbverschiebung von Metallionen, wobei er sich auf die Vorstellungen von G. Scheibe stützt. — Es ist überraschend, wie sich die Vorstellungen über das Wesen der Gläser an die Kristallchemie der Silikate anschließen können. R. E. Lg.

Haas, H., und H. Ries-Lennep, **Der Einfluß von Säuren auf die Trockenzeit und Trockenschwindung keramischer Massen.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **22**, 265, 1941.)

Säuren setzen die Trockenschwindung, aber auch die Plastizität keramischer Massen herab. Eine Verkürzung der Trockenzeit durch Säurezusatz geschieht aber nicht, im Gegenteil eine Verlängerung, vermutlich wegen der Bindung von Wasser durch den Säuregehalt und wegen der dadurch bedingten Siedepunktserhöhung. Pr.

d) Photographie.

Yano, T.-Kyoto, **Wirkung der Gelatine in Silberhaloid-Emulsionen.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **43**, 44 B, 1940.)

Bindemittelfreies AgBr gibt bei der Entwicklung ein in der Aufsicht grauweißes Silber. An größeren AgBr-Kristallen sieht man, daß deren Form bei der Entwicklung vollkommen erhalten bleibt. Bei Bedeckung der bindemittelfreien Schicht mit Gelatine oder Zugabe von Gelatine zum Entwickler wird das Ag schwarz. Die Kristallite sind jetzt nach der Entwicklung deformiert. [Mohrform statt der Münzform des Silbers.] Die schwarze deformierte Form tritt beim bindemittelfreien AgBr auch dann auf, wenn der Entwickler Albumin, Zystin oder Thioazetanilid enthält.

Nachträgliche Bedeckung der bindemittelfreien Schicht mit Gelatine kann deren Empfindlichkeit bis zum 8fachen steigern, Agar oder Gummiarabikum bis zum 4fachen. Dextrin wirkt kaum. E. R. Lg.

Hall, C. E., und A. L. Schoen-Rochester, N.Y., **Benutzung des Elektronenmikroskops zur Untersuchung photographischer Vorgänge.** (J. opt. Soc. America **31**, 281, 1941.)

Das in der gewöhnlichen Art entwickelte AgBr-Korn zeigt das Ag in Form von Faserbündeln, also Mohrform. Das durch physikalische Entwicklung oder durch Phenylendiamin entstandene Ag ist dagegen in der Münzform. R. E. Lg.

e) Färberei.

Brode, W. R., und R. E. Brooks-Columbus, Ohio, **Optisch aktive Farbstoffe. V.** (J. Amer. chem. Soc. **63**, 923, 1941.)

Die optische aktive Woll- oder Seidenfaser vermag nicht ein Razemat von optisch aktiven Farbstoffen aufzuspalten. Deshalb kann die Deutung der Anfärbung keine chemische, sondern nur eine physikalische sein. [Scheibe hat bei seinen Untersuchungen über Farbstoffanlagerungen an Glimmer gezeigt, daß der Abstand der K-Ionen im Glimmer maßgebend sei, ob sich das Blättchenmolekül des Farbstoffs spiegelbildlich anlagert. Wenn bei obigen Versuchen die Matrize des Fasermoleküls nicht für den Farbstoff paßt, wird das Erwartete nicht eintreffen. Außerdem kann die Bindung der spiegelbildlichen Moleküle im Razemat stärker sein als die an die Faser. — Bei den häufigen Betrachtungen der Gerbstoffe als farblose Farbstoffe ist der gleichzeitige Angriff auf die klassische Chemie der Gerbung von Elöd, Kolloid-Z. **94**, 328 und 333 (1941), beachtenswert. Ref.] R. E. Lg.

f) Gerberei.

Theis, E. R., und E. F. Ottens, **Studium über Aldehyd-Gerbung III.** (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **35**, 330, 1940.)

Formaldehyd reagiert je nach dem p_H nicht mit allen vorhandenen Aminogruppen des Hautpulvers. Es scheint, daß Monoformyl-Gruppen im sauren Gebiet gebildet werden, Diformyl-Derivate beim isoelektrischen Punkt und Triformyl-Verbindungen im alkalischen Gebiet. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Trelvar, L. R. G., **Kristallisationserscheinungen in Roh-Kautschuk.** (Trans. Faraday Soc. **37**, 84, 1941.)

Ebenda **31**, 538, 1940, war gezeigt worden, daß der plastische Fluß von Rohkautschuk nicht kontinuierlich mit steigender Spannung zunimmt. Vielmehr sinkt er bei weiterer Spannung wieder, nachdem ein Maximum erreicht worden war. Es wird hier die Veränderung der Doppelbrechung und der Dichte untersucht, welche die Kristallisation begleiten. Schon verhältnismäßig kleine Dehnung führt bei 0° C zu einer verhältnismäßig starken Einstellung der Achsen der Kristalliten in der Dehnungsrichtung. Von 100 Proz. Dehnung an bis zum Zerreißungspunkt ist die Zunahme der Doppelbrechung mit der Dehnung allein zurückzuführen auf eine Zunahme des kristallinen Anteils im Kautschuk. R. E. Lg

Martin, G.-Ceylon, **Die Verhältnisse zwischen der Güte des Latex und seiner chemischen Zusammensetzung.** (Rev. gén. Caoutchouc **18**, 90, 1941.)

Schon die ursprünglichen Latexsorten unterscheiden sich bei der Verarbeitung erheblich, ohne daß bisher die Ursachen bekannt waren. Noch mehr gilt dieses für die konservierten.

Ein Teil der Unterschiede wird hier aufgeklärt: Die Proteine, welche die Kautschuktröpfchen umhüllt hatten, werden beim Altern mehr und mehr durch die geringen Mengen Seife ersetzt, welche im Latex vorhanden waren. Ferner besteht eine Beziehung des p_H des Latex zu seiner Koagulierbarkeit durch ZnO. R. E. Lg.

Le Bras, J., **Der Mechanismus der Vulkanisation.** (Rev. gén. Caoutchouc **18**, 105, 1941.)

Auffassung des Vulkanisates als ein dreidimensionales Netz. Die intermolekularen Verbindungslinien verstärken sich, bis die Eigenschaften des Ebonits erreicht werden. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Morgan, W. L.-Providence, R. I., **Das Verkleistern und die Identifizierung von Stärken.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 313, 1940.)

Werden wässerige Stärkesuspensionen durch Erhitzen verkleistert, so geht der trübe Zustand in einen durchscheinenden über. Dies läßt sich photoelektrisch messend verfolgen. Jede Art Stärke gibt dafür eine charakteristische Kurve, wobei diese auch über den Fortgang der Verkleisterung Aufschluß gibt. Mit einfachen mathematischen Formeln lassen sich auch Mischungen verschiedener Stärkesorten so untersuchen. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Nüssel, H.-Hamburg, **Bitumenemulsionen, Herstellung und Eigenschaften.** (Bitumen **11**, 45, 1941.)

Herstellung entweder durch chemische Emulgierung mit Emulgatoren in Rührwerken oder durch die mechanische Behandlung in Kolloidmühlen. Bestimmung der Verteilungsart durch Auszählung in der Thoma'schen Blutzählkammer. Der Schüttelapparat zur Bestimmung der Haltbarkeit soll das Schütteln beim Bahntransport nachmachen. [Ref. erlebte es, daß Bitumenemulsionen den Transport auf gewissen Bahnstrecken nicht aushielten, dagegen ertrugen sie den Rhythmus von anderen Bahnstrecken.] R. E. Lg.

Kraus, A., **Zur Kenntnis der Weichmachungsmittel für Nitrozelluloselacke. XXII.** (Farbe u. Lack **1941**, 178 und 184.)

Durch UV.-Bestrahlung einer Nitrolackschicht

nimmt ihre Löslichkeit in Azeton ab. Die Weichmacher verstärken diese Lichtwirkung. [Ref. beobachtete bei einer Nitrolackschicht mit Weichmacher, die auch bei mehrstündiger Behandlung mit wässeriger Methylenblaulösung nicht angefärbt wurde, daß halbstündige UV.-Bestrahlung eine starke Permeabilität für den Farbstoff schuf. Bedeckung mit einer Glasplatte verhinderte die Wirkung einer ungefilterten Quarzlampe.] R. E. Lg.

Zeidler, G., und P. Meyer-Untersuchungslab. für Lacke und Farben, Berlin, **Über die Erniedrigung des Flammpunkts von brennbaren Lösungsmitteln durch Methylenchlorid.** (Farbenztg. **46**, 464, 1941.)

Methylenchlorid erhöht als Zusatz zu Lösungsmitteln zunächst deren Entflammbarkeit, erst von einem gewissen, je nach der Art des Lösungsmittels verschiedenen „Verlöschungspunkt" ab, werden sie unentflammbar, vorher sind sie aber feuergefährlicher als die methylenchloridfreien Lösungsmittel. Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform verhalten sich nicht flammpunkterniedrigend. Auf den Zusammenhang mit den Siedeverhältnissen solcher Lösungsmittelgemische wird hingewiesen. Ueberreiter.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Boye, E.-Mannheim, **Technische Trocknung von Industriegasen.** (Chem.-Ztg. **65**, 81, 1941.)

Luft oder Leuchtgas wirken trocken weniger korrodierend als feucht. Für katalytische Prozesse müssen die Reaktionspartner meist trocken sein. Zur Trocknung stehen an Methoden zur Wahl: Tiefkühlung, Kühlung und Kompression, Absorption in Flüssigkeiten, Adsorption. — Bei der Absorption kommen in Frage: 80proz. H_2SO_4, 50proz. H_3PO_4 (welche bei Verdünnung mit Wasser eiserne Behälter weniger angreift als die entsprechende H_2SO_4), Glyzerin, Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Ca(CNS)_2$ und NaCNS. — Das wichtigste Adsorbens ist Silikagel; ein engporiges Material wird meist für Industriegase bevorzugt. Die Regeneration erfolgt mit staubfreien Gasen zwischen 100 und 200°, darf aber bis 400° hinaufgehen. Man kann vorteilhaft erst über makro-, dann mikroporöses Gel leiten oder anfangs bei niederer, im weiteren Verlauf bei etwas erhöhter Temperatur adsorbieren. Aluminogel wirkt etwa ebenso gut (Angew. Chem. **49**, 360, 1936), die Trocknungswirkung fällt sogar langsamer ab als bei Silikagel. A-Kohle spielt auch eine gewisse Rolle besonders in Kombination mit $CaCl_2$. Pr.

Höra, J., Patholog. Inst. München, **Filtersäckchen bekannter Porengröße.** (Z. Krebsforschg **51**, 543, 1941.)

Die an sich sehr wertvolle Anwendung poröser Filtersäckchen in Bakteriologie und Pathologie wird dadurch sehr erschwert und oft unmöglich gemacht, daß die benutzten Membranen, im Gegensatz zu ihrer Aufgabe, doch geformte Elemente, z. B. des Blutes, in das Innere des Filtersäckchens eintreten lassen. Hier bedeutet nun die Verwendung von Membranfiltern eine grundsätzliche Lösung.

Um die Filtersäckchen zusammen mit ihrem Inhalt histologisch verarbeiten zu können, ist es notwendig, Cella-Filter zu verwenden, die von den in der histologischen Technik gebrauchten Flüssigkeiten (Alkohol, Xylol, Äther) nicht aufgelöst werden. Die Herstellung der Filtersäckchen aus Membranfiltern geschieht so, daß das mit Formalin steriliserte und in sterilem Wasser ausgewaschene Cellafilter in einer Glasöse zu einem Trichter gefaltet wird. Nach Beschicken mit dem zur Untersuchung kommenden Material, z. B. Tumorgewebe, wird der Trichter oberhalb und unterhalb der Glasöse mit chirurgischer Nähseide Nr. 3 abgebunden; notfalls kann mit flüssigem Kollodium die Dichte des Verschlusses erhöht werden, es zeigt sich aber im histologischen Schnitt, daß auch ohnedies weder ein Einwachsen von Gefäßen und Geweben, noch eine Leukozyteneinwanderung stattfindet, sondern schon an der ersten Unterbindungsstelle haltmacht. H. K.

Schmidt, H.-Gölzau i. Anh., **Biologische Entphenolung von Braunkohlenschwelwasser nach dem Magdeburger P-Verfahren.** (Braunkohle **40**, 365, 1941.)

Das von Nolte entdeckte P-Verfahren wird großtechnisch versuchsweise auf Phenolwasser angewendet. Durch Belüftung und Phosphatzusatz ist auch Belebtschlamm in Phenolwasser anwendbar. Verf. schildert den allmählichen Ausbau der Anlage, insbesondere seine Erfahrungen über die wirksame Schaumbekämpfung. Ueberreiter.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

v. Ardenne, M., und H. Friedrich-Freksa-Berlin, **Die Auskeimung der Sporen von Bacillus vulgaris nach vorheriger Abbildung im 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **29**, 523, 1941.)

Bei diesen Sporen, deren Widerstandsfähigkeit gegen Austrocknen und Erhitzen groß ist, gelang erstmalig die Lebenderhaltung nach der Behandlung mit Vakuum und Elektronenstrahlen. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Richtzenhain, H.-Heidelberg, **Verwertung von Sulfitablauge zur Herstellung von Kunststoffen.** (Angew. Chem. **53**, 429, 1940.)

Nach G. C. Howard wird die Sulfitablauge mit Kalk fraktioniert gefällt. Neben Kohlehydraten erhält man ligninsulfosauren Kalk. Aus ihm gewinnt man Gerbstoffe, Zementzusatzmittel und nach einem anderen Verfahren Vanillin. Nach Extraktion des Vanillinnatriums aus der alkalischen Lauge verarbeitet man diese auf Ligninplatten, welche noch Holzmehl und eine Harzkomponente, letztere ebenfalls aus der Ablauge stammend, enthalten, und auf spritz- und preßbare plastische Massen, ferner auf Spezialharze für Lacke, Imprägnierungen und Klebstoffe. Pr.

Jenckel, E.-Aachen, **Zur Polymerisation in einem Fällungsmittel.** (Naturwiss. **29**, 339, 1941.)

Technische Versuche über die Polymerisation können auch Bedeutung für die Biologie haben. Denn es ist wahrscheinlich, daß auch die natürlichen hochpolymeren Stoffe aus monomeren entstanden sind, die im Zellsaft noch löslich waren.

Untersuchungen an Styrol in verschiedenen Lösemitteln ergaben, daß die gleiche Kettenlänge erzielt werden kann, gleichgültig, ob das Polymerisat in dem betreffenden Lösemittel löslich ist oder nicht. R. E. Lg.

Hultzsch, K.-Wiesbaden-Biebrich, **Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, II. Chinonmethide als Zwischenprodukte bei der Phenolharz-Härtung.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 898, 1941.)

Als Beitrag zur Klärung der Vorgänge, die zur Härtung technischer Resole, also zur Resitbildung

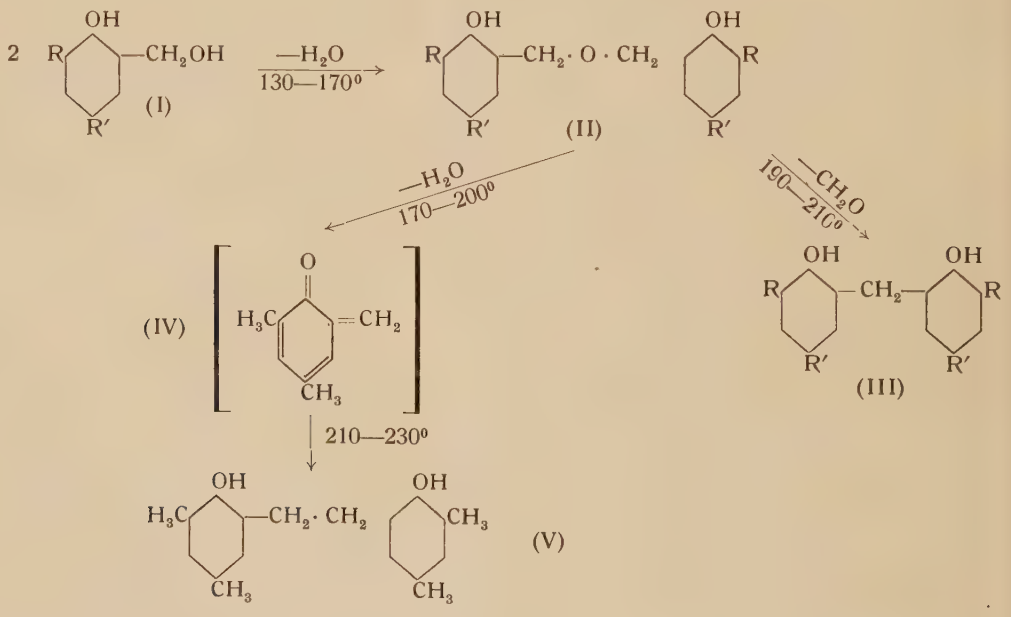
führen, hat Verf. die Körper isoliert und untersucht, die sich bei der stufenweisen Erhitzung von Phenolalkoholen, z. B. Dialkylphenolmonoalkoholen, gewinnen lassen. Beim Erhitzen dieser Phenolalkohole auf 130—170° wurde als erste Stufe die Bildung von Dioxydibenzyläthern unter Wasserabspaltung festgestellt. Bei weiterem Erhitzen auf 170—200° tritt unter Verfärbung eine Abspaltung von Formaldehyd ein, wobei sich ein Dioxydiphenylmethankörper bildete, der dann beständig blieb. Gleichzeitig entsteht aus dem Dioxydibenzyläther unter Wasserabspaltung das entsprechende o-Chinonmethid, das als polymere Verbindung, in die es offensichtlich schnell übergeht, isoliert werden konnte. Bei weiterem Erhitzen entsteht aus letzterem durch Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen ein Dioxy-diphenyläthan-Körper. Daneben konnten beträchtliche Mengen Oxymesitylenaldehyd gefunden werden.

Die schon im Jahre 1912 von Wohl und Myh geäußerte Meinung, daß Bakelit ein Polymerisationsprodukt von Chinonmethiden sei, konnte nun bestätigt werden, daneben aber sind viele andere Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen anzunehmen, welche Vorgänge durch Versuche an weiteren Phenolkörpern aufzuklären versucht werden soll.

W. G. Be.

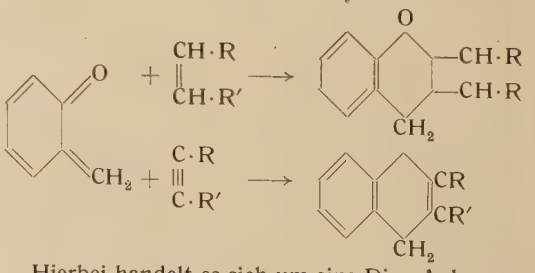
Hultzsch, Kurt-Wiesbaden-Biebrich, Chemische Werke Albert, Forschungsabt., **Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze. II. Mitt. Chinonmethide als Zwischenprodukte bei der Phenolharz-Härtung.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 898, 1941.)

Verf. gewinnt einen Einblick in die Härtungsreaktionen technischer Resole durch Isolierung und Konstitutionsermittlung von Körpern, die bei der stufenweise vorgenommenen Erhitzung von Dialkylphenolmonoalkoholen gebildet werden. Es wird folgendes Reaktionsschema aufgestellt:



Zunächst bildet der Phenolalkohol (I) beim Erhitzen den Äther (II). Dieser spaltet zum Teil Formaldehyd ab, wobei der Dioxydiphenylmethan-Körper (III) entsteht, der seinerseits nunmehr beständig ist. Ein großer Teil des Äthers jedoch bildet unter weiterem Wasseraustritt das entsprechende o-Chinonmethid, welches schnell in die polymere Verbindung IV übergeht. Diese spaltet sich schließlich, es treten Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen ein, in deren Verlauf einerseits der Dioxydiphenyläthan-Körper V und andererseits ein nicht destillierbares Harz entsteht.

Nach der Feststellung, daß bei der Verharzung von Phenolalkoholen Chinonmethide als Zwischenprodukte auftreten, findet auch eine früher vom Verf. beschriebene (I. Mitt. J. prakt. Chem. [2] **158**, 275, 1941) Kondensation von Phenolalkoholen und ungesättigten Substanzen zu Chroman- oder Chromenderivaten ihre Erklärung:

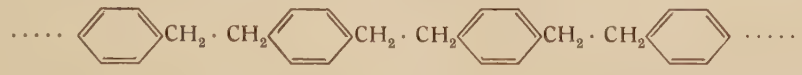


Hierbei handelt es sich um eine Dien-Anlagerung zwischen o-Chinonmethiden und Olefin bzw. Azetylenverbindungen, die noch dadurch erleichtert wird, daß bei der Reaktion ein aromatischer Ring zurückgebildet wird. Demnach stellt die Reaktion ungesättigter Substanzen mit härtbaren Phenolharzen nichts anderes dar, als das Abfangen der als Zwischenprodukte bei der Härtung auftretenden äußerst reaktionsfähigen o-Chinonmethide durch eine Dien-Anlagerung.

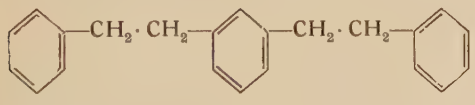
Ueberreiter.

Sisido, Keitii, und Katô Syunzirô-Kyoto, Kaiserl. Univ.Techn. Chem. Inst., Abt. Prof. G. Kita, **Kunststoffe III. Über die Niederpolymerisate und Endgruppen des Kondensats von Benzol mit Äthylendichlorid.** (J. Soc. Chem. Ind. Japan **44**, 25B, 1941.)

In früheren Arbeiten stellten Verff. die Konstitution eines Makromoleküles fest, welches durch Polykondensation von Benzol mit Äthylendichlorid mit Hilfe von $AlCl_3$ entsteht und welches in den USA. als „AXF" im Handel erhältlich ist. Dibenzyl wurde als das Grundmolekül dieser Makromoleküle angesehen:



In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Endgruppen und der Reaktionsmechanismus erforscht werden. Dazu stellen Verff. niedrigpolymere Kondensationsprodukte her, die auf Grund ihrer Kristallisationsfähigkeit noch leichter identifizierbar sind. Für niedrigpolymere Makromoleküle schlagen Verff. den Ausdruck „Oligomere" vor (hoffentlich führt er sich nicht ein, der Ref.). Sie erhalten bei entsprechend gelenkter Reaktion 3 Fraktionen mit den Siedepunkten I 119—135°, II 210—230°, III 290—310° bei 2 mm Druck. Fraktion I erweist sich als Dibenzyl. Fraktion II besitzt folgenden Aufbau:



Das ist erstaunlich, denn das hochpolymere Makromolekül des AXF (ich schlage den Namen „Polydibenzyl" vor, der Ref.) enthält Benzolkerne mit p-ständiger Verknüpfung (s. o.). Es wäre daher zu vermuten, daß der dimere Körper (Fraktion II) ebenfalls eine p-Verbindung darstellt; durch wiederholte Oxydationsversuche wurde jedoch stets die gleiche meta-Säure erhalten. Polydibenzyl (AXF) entsteht quantitativ ohne Dimeres; Verff. schließen, daß m-Di-β-phenyläthylbenzol ein Zwischenprodukt ist, welches sich unter dem Einfluß des $AlCl_3$ in die p-Verbindung umlagert.

Die Fraktion III enthält Trimere gleicher Konstitution wie II. Alle „Oligomeren" des AXF, d. h. also niedermolekulares Polydibenzyl, haben Phenylendgruppen und keine Chloratome. Verff. schließen daher, daß auch hochpolymeres Dibenzyl Phenylendgruppen besitzt, da bei allen Polykondensationsreaktionen kein Chlor in der Makromolekularen Komponente festgestellt wird. Ueberreiter.

Diegmann, Hans-Bad Cannstatt, **Synthetischer Gummi in Wellendichtungen.** (Kunststoffe **31**, 93, 1941.)

Es wird über die Verwendungsmöglichkeiten und die Bewährung von synthetischem Gummi für Wellendichtungen berichtet. Versuchsergebnisse und Konstruktionseinzelheiten. Ueberreiter.

Koch, We.-Berlin, **Prüfeinrichtung für die Wärmeleitzahl von Kunststoffen.** (Kunststoffe **31**, 135, 1941.)

Es wird ein selbsttätig regulierendes Gerät beschrieben, das nach einem Relationsverfahren im Beharrungszustand der Temperaturverteilung arbeitet und, wenn die Apparatekonstanten festgelegt sind, zur Ermittlung unbekannter Wärmeleitzahlen neben einer Dickenmessung nur die Messung einer Temperatur und einer Temperaturdifferenz erfordert. Ueberreiter.

König, W.-Wiesbaden-Biebrich, Chem. Werke Albert-A. G., **Über die Wärmeausdehnung von Anstrichfilmen.** (Kunststoff-Technik **11**, 165, 1941.)

Es wird eine Methode zur Messung der Wärmeausdehnung von Anstrichfilmen beschrieben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung geben Anhaltspunkte über die durch Wärmedehnungsvorgänge verursachte mechanische Beanspruchung des auf der Unterlage haftenden Anstrichfilms. Eine Kammer zum Nachweis der Beanspruchung durch spannungsoptische Untersuchung der Wärmedehnungsvorgänge bei Temperaturen zwischen —20° und +100° wird geschildert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden erörtert. Ueberreiter.

Buchmann, W.-Bitterfeld, **Eigenschaften warmbildsamer Kunststoffe.** (Forschung a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens **12**, 174, 1941.)

Das Gebiet zwischen Einfriertemperatur und Fließ- oder Schmelztemperatur schließt der sogenannte „Gummizustand" ein.

Die Einfriertemperatur ist physikalisch gekennzeichnet als obere Grenze für Nachwirkungserscheinungen, z. B. als Temperatur einer Änderung der Wärmedehnzahl, mechanisch gekennzeichnet als Temperatur, bei der die Dauerstandfestigkeit null wird und bis zu der die Rückstellgeschwindigkeit von Verformungen null ist. Die Fließtemperatur ist mechanisch gekennzeichnet als Temperatur, bei der die Kurzzeitfestigkeit null wird und bei der Verformungsreste verschwinden, d. h. eine vollständige Rückstellung eingefrorener Verformungen auftritt. Ueberreiter.

Taniguchi, M.-Japan, Kioto, Institute of Physical and Chemical Research, Abt. G. Kita, Kioto, **Über die Lösungskurve der hochmolekularen Verbindungen.** (J. Soc. Chem. Ind., Japan **44**, 85B, 1941.)

Verff. charakterisieren hochmolekulare Verbindungen durch Aufnahme von Lösungskurven. Im Diagramm also Prozente gelöster hochmolekularer Stoff gegen Prozente gelöste Lösungsmittel. Früher stellten die Verff. fest, daß die Löslichkeit von Azetylzellulose stark von dem Mischungszustand der Makromoleküle beeinflußt wird (J. Soc. Chem. Ind., Japan **40**, 119B.)

Sie stellen jetzt einen makromolekularen Stoff (Cellit L 1000 und L 700) her, in welchem die Makromoleküle nach ihrer Größe geordnet liegen. Der Mischungszustand der Probe wurde wie folgt umgewandelt: Die anfängliche Probe, die sich in homogenem Mischungszustand befindet, wurde in Azeton aufgelöst, eine 1,5proz. Lösung hergestellt und nach dem Zusatz einer geeigneten Menge von Benzol im Thermostat bei 45° C bis zur vollständigen Trocknung stehen gelassen. Weil Azeton schneller als Benzol verdunstet, findet eine sehr langsame fraktionierte Fällung statt. Die großen Kettenlängen liegen unten, die kleinsten oben, so daß eine allmähliche Abnahme der Kettenlänge von unten nach oben zu stattfinden wird.

Verff. folgern: Wenn die Löslichkeitsuntersuchung unter Anwendung einer Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen mit zunehmender Lösungskraft durchgeführt wird, ist anzunehmen, daß bei kleiner Lösungskraft die Auflösung der leicht lösbaren, niedrigeren Anteile durch die Einschließung im umgebenden schwer lösbaren, höheren Anteil stark gehemmt wird, während bei größerer Lösungskraft die Auflösung der schwer lösbaren Teile durch Auflösen der umgebenden niedrigeren Anteile gefördert wird. Diese Annahme soll für den heterogenen Stoff, in welchem also die Kettenlängen durchgemischt sind zutreffen. Hierbei ist anzunehmen, daß die Lösungskurve bei der kleineren Lösungskraft anomal niedriger und bei der größeren anomal höher verlaufen wird als die Lösungskurve des vorbehandelten homogenen Stoffes, deren Makromoleküle nach der Größe geschichtet liegen.

Die Experimente bestätigen in der Tat die Auffassung. Für den Filmhersteller ist dieser Befund sehr interessant. Die Arbeit wurde daher ausführlich referiert, sie übertrifft das Referat an Umfang nur wenig. Ueberreiter.

Kistler, S. S.-USA., Massachusetts, Worcester, Norton Company Research Lab., **Das thermoplastische Verhalten von linearen und dreidimensionalen Polymeren.** (J. Applied Physics **11**, 769, 1940.)

Verf. weist mit Nachdruck darauf hin, daß die Seitengruppen von Makromolekülen die Eigenschaften des betreffenden Stoffes hauptsächlich bestimmen. Demgegenüber falle Vernetzung gar nicht ins Gewicht, sie beeinflußt wohl die maximale Dehnung beim Zerreißen, aber nicht die Zerreißfestigkeit. Er berechnet nach Eyring die Aktivierungsenergie bei Fließvorgängen und entwickelt eine Beziehung für das sogenannte „viskose Volumen". Jedoch schwanken die experimentellen Ergebnisse stark, so daß endgültige Aussagen nur mit Vorsicht behandelt werden können. Jedoch findet man in den Ergebnissen den Befund, daß ohne Luftsauerstoff Kautschuk auf der Walze nicht abzubauen ist. Ueberreiter.

Ueberreiter, Kurt-Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. physik. Chemie und Elektrochemie, **Über Zellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur.** (Z. physik. Chem. Abt. B. **48**, 197, 1941.)

In früheren Arbeiten wurden hochpolymere Stoffe als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur bezeichnet. Die experimentelle Grundlage hierfür bilden die Einfriererscheinungen an Flüssigkeiten, die auch bei makromolekularen Stoffen auftreten. Es werden jetzt Zellulose und ihre Derivate untersucht, aus ihren Volumen/Temperaturkurven sind Einfriererscheinungen abzulesen, weshalb ihre Einordnung in die Flüssigkeiten mit fixierter Struktur gerechtfertigt erscheint.

Zellulose in Form von Hydratzellulose besitzt verhältnismäßig starre Makromoleküle, die Einfriertemperatur liegt hoch. Nitrierung oder Azetylierung erhöht die Beweglichkeit der Kettenglieder. Es wurde Baumwolle zu 9,6 und 13 Proz. Stickstoffgehalt nitriert. Größere NO_2-Gruppenzahl erhöht die Beweglichkeit, die Einfriertemperatur sinkt, dieser Vorgang wird mit der inneren Weichmachung, durch Mischpolymerisatbildung aus gelenkstarrer und gelenkbeweglicher Komponente verglichen.

Die äußere Weichmachung wird am System Äthylzellulose-Trikresylphosphat und Nitrozellulose-Trikresylphosphat überprüft. Infolge der Starrheit der Zellulosemakromoleküle wirken wenige Lösungsmittelmoleküle bereits sehr beweglichkeitserhöhend, wodurch ein stark konkaver Verlauf der Einfriertemperatur/Weichmachergehaltkurve hervorgerufen wird.

Als Sonderfall wird die Quellung der Zellulose betrachtet. Geringe Quellungen entsprechen dem über äußere Weichmachung Bekannten, bei starker Quellung ist Wasser als Füllmittel ungebunden enthalten, welches bei Abkühlung auskristallisieren kann.

Künstliche Zellulosefasern werden untersucht. Ihre Volumen/Temperaturkurven zeigen Sinterungserscheinungen, die auf starke Spannungen im Makromolekül und auf molekulare Spalten schließen lassen. Zum Vergleich wird gewalzt gedehntes Polystyrol herangezogen, welches die gleichen Erscheinungen aufweist. Eigenreferat.

Bücherbesprechungen.

Einführung in die Stöchiometrie. Von P. Nylén und N. Wigren. 8°. VII, 160 Seiten, mit 1 Logarithmentafel. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 6.—.

Daß das stöchiometrische Rechnen an den Hochschulen im allgemeinen etwas zu stiefmütterlich behandelt wird, merkt man daran, daß man selbst bei Studierenden höherer Semester oft noch eine Schwerfälligkeit in stöchiometrischen Fragen vorfindet, die bei der Einfachheit der Fragestellung erstaunlich ist. Selbst der bessere Durchschnitt, der die einfachsten Grundlagen der Stöchiometrie durchaus verstanden hat, braucht doch sehr lange, bis er wirklich stöchiometrisch denkt. Wenn z. B. im elektrochemischen Praktikum bei einer kathodischen Reduktion die Kathodenflüssigkeit mit einer n/10 Kaliumpermanganat-Lösung titriert wird, so sind es nur ganz wenige Studierende, die dann nicht zur Bestimmung der Stromausbeute umständliche Rechnungen und Überlegungen anstellen, wie sich der Katholyt mit der Kaliumpermanganat-Lösung umsetzt usw., statt daß sie in Äquivalenten denken und das Stromäquivalent unmittelbar mit der Titrierflüssigkeit vergleichen würden.

Es ist deshalb sehr erfreulich, daß das vorzügliche schwedische Buch von Nylén und Wigren nunmehr in deutscher Übersetzung vorliegt. Denn dieses Büchlein ist nicht nur eine systematische und zusammenfassende Darstellung all der stöchiometrischen Grundbegriffe und Gesetzmäßigkeiten, die der junge Student bisher nur als Einstreusel in den anorganischen und analytischen Lehrbüchern finden konnte oder auch im Anfängerpraktikum vom Assistenten beiläufig erfuhr, sondern es wird durch die geschlossene Zusammenstellung der verschiedensten Anwendungsbereiche auch eine erzieherische Wirkung zu wirklich stöchiometrischem Denken haben, gerade auch dort, wo sich die Stöchiometrie mit anderen Gesetzmäßigkeiten, wie z. B. den Gasgesetzen, dem Faradayschen Gesetz, den Gesetzen des osmotischen Drucks oder der Thermochemie, umkleidet.

Das Buch ist sehr konkret gehalten. Nach kurzen allgemeinen Einleitungen und Zusammenstellungen der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Abschnitten werden jeweils eine Anzahl von Beispielen in aller Breite vorgerechnet, worauf dann noch eine große Zahl weiterer Beispiele zum Selbstrechnen in Form von Aufgabe und Lösung gegeben wird.

Neben der eigentlichen Stöchiometrie, also den quantitativen Umsatzrechnungen und der Aufstellung chemischer Formeln aus der Zusammensetzung, kommen noch viele Verknüpfungen der Stöchiometrie mit physikalisch-chemischen Gesetzen zu Wort, die durch folgende Stichworte angedeutet seien: Maßanalyse, Gasanalyse, Elektrolyse, Gasgesetze, osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, Massenwirkungsgesetz, elektrolytische Dissoziation, Thermochemie.

Das Büchlein ist in seiner Verknüpfung grundsätzlicher Erläuterungen mit einer reichen Auswahl instruktiver Rechenbeispiele eine ausgezeichnete Einführung in die Stöchiometrie, wie sie bisher als selbständiges Buch nicht existiert hat. Es wird nicht nur Chemiestudierenden, sondern auch Schülern mittlerer technischer Lehranstalten, Chemotechnikern, Laboranten und Kaufleuten der chemischen Industrie wertvolle Dienste leisten. Es eignet sich auch zum Selbstunterricht und ist sehr preiswert.

G. Schmid (Stuttgart).

Elektrolytlösungen. Von Dr. Gustav Kortüm. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen, Band V.) 8°. XVI, 483 Seiten, mit 78 Abbildungen. (Leipzig 1941, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis broschiert RM 26.—, geb. RM 28.—.

Die Einstellung des Verfassers erfahren wir im Vorwort: „Dieses Buch ist in erster Linie für den Chemiker geschrieben, den weniger die mathematische Entwicklung einer Theorie als vielmehr ihr physikalischer Inhalt und die Aussagen interessieren, die eine Theorie über die Eigenschaften eines chemischen Systems, in diesem Falle einer elektrolytischen Lösung, zu machen vermag“ .... Daher „ist stets versucht worden, die in der Rechnung steckenden Voraussetzungen und ihre physikalische Bedeutung sowie ihren Einfluß auf das Endergebnis der Rechnung klar herauszustellen und am Experiment zu prüfen. Deshalb wird stets die experimentelle Messung in den Vordergrund gestellt.“

Daß aus diesem Bestreben heraus eine zusammenfassende Darstellung der neueren Entwicklung der Elektrolytforschung entstanden und, das darf man gleich hinzufügen, in außergewöhnlichem Maße geglückt ist, das wird jeder Chemiker, der schon einmal mit diesem Forschungsgebiet in Berührung gekommen ist, sehr begrüßen. Man würde allerdings den Verfasser gänzlich mißverstehen, wenn man erwartet, daß er mathematische Formulierungen oder Ableitungen überhaupt nach Möglichkeit vermeide und nur Leser, die mit der Mathematik auf Kriegsfuß leben, im Auge habe. Im Gegenteil, wer einen Schrekken bekommt, wenn er ein $\int$ oder gar ein grad erblickt, der wird auch einen gelinden Schrecken verspüren, wenn er das vorliegende Buch aufschlägt und schon auf den ersten Seiten einen ausgiebigen Gebrauch mathematischer Gleichungen feststellen muß. Für ihn ist dieses Buch nicht zugeschnitten, wenngleich auch er für seine Bedürfnisse sicher großen Nutzen aus ihm ziehen kann. Was vielmehr das Auszeichnende ist an diesem Buch, das ist die meisterhafte Beschränkung, mit der überall da, wo es auf das Verständnis der wesentlichen Grundlagen ankommt, völlig streng und sauber abgeleitet und formuliert wird, während in allen Seitenlinien, die einen größeren mathematischen Aufwand erfordern würden, wie z. B. bei der Weiterentwicklung der Theorie der starken Elektrolyte auf konzentriertere Lösungen oder beim Relaxations- und Feldstärkeeffekt der Leitfähigkeit, nur noch die Voraussetzungen und die Ergebnisse unter Verzicht auf die Zwischenrechnungen herausgestellt werden. Das Buch vermittelt so ein wirklich tiefgehendes Verständnis der Theorie, obgleich der Hauptnachdruck und der weitaus größte Raum der experimentellen Seite der Elektrolytforschung gewidmet ist.

In den beiden ersten Kapiteln werden zunächst die wichtigsten Begriffe (z. B. Aktivität) historisch und thermodynamisch eingeführt. Das zweite Kapitel „Die Thermodynamik verdünnter Lösungen“ setzt die Grundzüge der allgemeinen Thermodynamik als bekannt voraus. Gerade dieses Kapitel ist aber ein Meisterstück an sorgfältiger Einführung der wichtigsten Begriffe und Gleichungen, die in den späteren Kapiteln ständig gebraucht werden, und ist, ganz abgesehen von seinem vorbereitenden Charkter für das Buch, an sich eine sehr erfreuliche, knappe Darstellung des in der Überschrift genannten Sonderkapitels der Thermodynamik.

Eine Anzahl weiterer Kapitel bringt dann in erster Linie eine systematische Entwicklung der Theorie der starken Elektrolyte, wobei, wie gesagt, auch der experimentellen Seite, also den experimentellen Methoden zur Bestimmung von Dissoziationsgraden und Aktivitätskoeffizienten, zum Nachweis für die Unzulänglichkeit der klassischen Dissoziationstheorie und zur Prüfung der neuen Theorie ein breiter Raum zuerkannt wird.

Nach dieser eingehenden Auseinandersetzung der im wesentlichen gesicherten Ergebnisse moderner Elektrolytforschung befaßt sich dann die zweite Hälfte des Buches, etwas weniger zusammenhängend, mit zahlreichen Sonderkapiteln, wobei auch eine Reihe heute noch nicht ganz geklärter Erscheinungen und Fragen behandelt wird. Hier findet sich u. a. ein sehr schöner, wenn auch leider etwas kurzer Abschnitt über kolloide Elektrolyte, weiter ein Kapitel über Diffusionspotentiale und die Bestimmung individueller Aktivitäten der einzelnen Ionen, über die Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkung bei der Bestimmung von Normalpotentialen, Ionenbeweglichkeiten, Dissoziationskonstanten, p_H-Werten, über die Lewis-Brönsted'sche Theorie der Säuren und Basen, über die Dissoziationskonstanten organischer Säuren und ihre Beeinflussung durch Substituenten, durch Temperatur, durch Ersatz des Säureprotons, durch ein Deuteron, über die Ionenkatalyse und die reaktionskinetischen Anomalien, die man unter dem Namen „Neutralsalzwirkung“ zusammenfaßt und ihre Deutung durch Brönsted-Bjerrum, über den Aussalz- und Einsalzeffekt und schließlich ein Kapitel über die quasikristalline Struktur der Flüssigkeiten und ihre Veränderung durch gelöste Ionen und über die Ionensolvatation.

Man sieht aus dieser Aufzählung, wie vielseitig die zweite Hälfte des Buches ist, in der die Darstellung von Theorie und Experiment wieder mit außerordentlichem Geschick auf die Bedürfnisse des Chemikers abgestellt ist. Die Stoffauswahl ist natürlich hier nicht so klar vorgezeichnet wie in der ersten Hälfte und enthält eine gewisse (unvermeidliche) Willkür. Der Kolloidchemiker hätte vielleicht eine ausführlichere Behandlung der kolloiden Elektrolyte,

insbesondere auch eine Behandlung des Zustandes der Elektrolyte an Phasengrenzflächen und eine Behandlung der Zwitterionen gewünscht, die beide in dem Buche nicht enthalten sind.

Das Buch ist eine ausgezeichnete Darstellung der modernen Elektrolytforschung und kann bestens empfohlen werden. Es vereinigt in vorbildlicher Weise Prägnanz und Verständlichkeit. Vielleicht nebensächlich, aber doch sehr erfreulich und kennzeichnend für die große Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit des Verfassers ist es, daß Unrichtigkeiten, ja selbst bloße Druckfehler in dem Buche kaum gefunden werden können. G. Schmid (Stuttgart).

Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen. Von Prof. Dr. Franz Fuhrmann. 8°. VI, 133 Seiten mit 60 Abbildungen. (Wien 1941, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 8.70.

Die ausschlaggebende Bedeutung und damit Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei den verschiedensten technischen Prozessen wie bei den chemischen Vorgängen des Lebensprozesses in der Zelle und im Organismus gilt heute als allgemein erwiesen. Daher hat die Meßtechnik auf diesem Gebiete einen großen Ausbau erfahren. Besondere meßtechnische Erfahrung ist vor allem dann erforderlich, wenn es sich um kleine und kleinste Meßflüssigkeitsmengen handelt. Das Buch des Verf. vermittelt dem Leser einen Einblick in die Grundlagen der elektrometrischen p_H-Messung. Schaltungen, Meßeinrichtungen und Meßvorbereitungen werden besprochen. Von allgemeinem Interesse sind die Elektroden für Mikrobestimmungen, wie Mikrowasserstoff-, Mikrochinhydron-, Mikroglas- und Mikrometallelektroden, die beschrieben werden.

Das Buch wird dem Laboratoriumspraktiker in Fragen der elektrometrischen p_H-Messung ein guter Berater sein. H. Erbring (Leipzig).

Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. (Heft 2 „Moderne fettchemische Technologie".) Von Dr. F. Wittka-Berlin und Mailand. VI, 167 Seiten, mit 44 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag von Johann Ambrosius Barth.) Preis kart. RM 13.80.

Das vorliegende, 167 Seiten starke Werk bespricht das vor allem für die deutsche Rohstoffwirtschaft- und Versorgung, aber auch für andere Staaten wichtige Gebiet der oxydativen Herstellung von höheren Fettsäuren bzw. den daraus gewinnbaren und gewonnenen Seifen und Fetten aus hochmolekularen Grenzkohlenwasserstoffen.

Als hierfür wichtigste Ausgangsmaterialien werden die nach dem Wassergas-„Kogasin"-Verfahren von F. Fischer synthetisch gewonnenen Kohlenoxydhydrierungsprodukte, vor allem der „Paraffingatsch", ferner dessen großtechnische Oxydations- und Aufarbeitungsmethoden, sowie die Verwendung der erzielten Oxydationsprodukte ausführlich besprochen.

Andere, für die Oxydation zu höheren Fettsäuren etwa denkbare oder in Frage kommende Ausgangsstoffe, wie Tieftemperatur-Schwelteerparaffine der Steinkohlen — Paraffine aus Braunkohlen, Ölschiefern und Erdölen — werden in Anbetracht ihrer zum Teil geringeren technischen Eignung oder auf Grund z. B. wirtschaftlicher Erwägungen in den Hintergrund gestellt.

Der Verfasser läßt es sich stets angelegen sein, seine praktisch-technischen Ausführungen, welche das wissenschaftliche und in besonders bevorzugtem Maße das Patentschrifttum zur Grundlage haben, durch wirtschaftliche Unterlagen näher zu kennzeichnen, wodurch der Leser besonders leicht einen gewissen Überblick über das Gesamtproblem der technischen Gewinnung von höheren Fettsäuren aus Paraffinen erhält. Die in der Technik auftretenden Schwierigkeiten bei der Oxydation höherer Kohlenwasserstoffe, um nicht nur schlechtweg zu Fettsäuren oder zu Paraffinoxydationsprodukten zu gelangen, sondern um nur solche Fettsäuren zu erzeugen, wie sie die Praxis für die vielseitige Verwendung benötigt, natürlich mit wirtschaftlichen Ausbeuten, werden leider verhältnismäßig wenig berücksichtigt. Anerkennenswert die Bestrebungen des Autors, die Prioritäten und die Verdienste der Pioniere der Paraffinoxydation an Hand der Prioritätsdaten ins rechte Licht zu rücken.

Wenn demnach das Werk jedem Interessenten empfohlen werden kann, so ist es andererseits begreiflich, daß dem Verfasser aus der Literatur nicht auch diejenigen bemerkenswerten Verfahrenseinzelheiten bekannt geworden sind, die schon geradezu mit zum Wesen der heutigen Paraffinoxydationspraxis gehören und daß manches durch die neuere Entwicklung auch schon wieder überholt ist.

Mit einigen Stellen im Buche kann der Referent sich nicht voll einverstanden erklären. Daß für technische Seifen die Myristinsäure (und Ölsäure) allein am besten geeignet ist, müßte erst bewiesen werden. Ebenso lassen die reproduzierten Waschversuche mit Perltusche einen bündigen Schluß auf den wirklichen Waschwert der synthetischen Seifen im Vergleich mit Seifen aus natürlichen Fetten nicht zu.

Die Fülle des gebotenen Materials, die klare Herausarbeitung des Werdeganges des heute üblichen großtechnischen Verfahrens, die umfassende Berücksichtigung der Patentschriftenunterlagen lassen das Buch als verdienstvolles und empfehlenswertes Werk erscheinen. Chwala (Wien).

Die Funktionen der Vitamine des B-Komplexes im Organismus. Von Dr. med. A. Jung (Wissenschaftl. Abtlg. der Dr. A. Wander-A. G., Bern). Beih. Z. Vitaminforschg **1**. 8°. 114 Seiten. (Bern 1940, Med. Verlag Huber.) Preis brosch. RM 3.30.

Die Z. Vitaminforschg hat für längere Übersichten, die den Rahmen der Zeitschrift überschreiten, „Beihefte der Zeitschrift für Vitaminforschung" gegründet, die in zwangloser Folge erscheinen und jeweils ein abgeschlossenes Gebiet behandeln sollen. Das erste Heft liegt mit der Arbeit von A. Jung vor; ihr soll die Aufgabe zufallen, im Gebiet der B-Vitamine die engen Zusammenhänge der Vitamine und Fermente und ihre Stellung im gesamten intermediären Stoffwechsel zu schildern. Verf. hat sich bemüht, unter Verwertung eigener Untersuchungen und Erfahrungen eine Übersicht über das ganze Gebiet zu geben, die sowohl dem Kliniker wie dem Theoretiker dienlich sein soll. Die Literatur des umfangreichen Gebietes ist bis Ende 1940 berücksichtigt, 333 Literaturzitate zeigen, in wie weitgehendem Maße es geschehen ist. Einleitend wird die Bedeutung der Redox-Potentiale geschildert und eine Einführung in die Grundreak-

tionen des intermediären Stoffwechsels gegeben. Nach einer Betrachtung der Vitamine als Bestandteile von Enzymen und Koenzymen folgt der klinisch-physiologische Teil, der die Erscheinungen bei Mangel an den Vitaminen des B-Komplexes und die Zusammenhänge der B-Vitamine mit anderen Vitaminen und Wirkstoffen darstellt. Es wird gezeigt, daß das tiefere Eindringen in die Wirkungsweisen des B-Komplexes zum „Zentrum des intermediären Stoffwechsels" führt, „in dem Kohlehydrat-, Eiweiß- und Fettstoffwechsel ineinanderfließen". Die sich aus den jetzigen Erkenntnissen ergebenden Folgerungen für Theorie und klinische Praxis werden erörtert. Das Büchlein liest sich nicht leicht, wer Nutzen aus ihm ziehen will, muß es gründlich und kritisch studieren.

A. Butenandt (Berlin-Dahlem).

Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Von Franz Krczil. Band II: Mehrstoffpolymerisation. XXIX, 745 Seiten, mit 23 Abbildungen. (Leipzig 1941, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 35.—, geb. RM 37.—.

Dem kürzlich hier angezeigten ersten Band (**95**, 355) läßt Krczil als zweiten Band die Mehrstoffpolymerisation folgen. Die Anordnung und Durchführung dieser umfangreichen Aufgabe ist wieder die gleiche wie im ersten Band. Mit wissenschaftlicher bzw. technischer Kritik ist auch hier der Verfasser wieder sehr sparsam, er begnügt sich im allgemeinen damit, das von anderer Seite Gebrachte geordnet und objektiv dargestellt zu bringen. Da Krczil aber nicht Referate bringt, sondern fortlaufend die Entwicklung aufzeigt, ist durch diese Darstellungsweise dem Verfasser die Möglichkeit gegeben, Zusammenhänge klarzulegen und Widersprüche aufzuzeigen. Sehr sorgfältige Verzeichnisse des bearbeiteten Schrifttums, Übersichten der besprochenen Patente, sowie ein Namensverzeichnis ergänzen sehr die Übersichtlichkeit. Hier wäre nur noch ein Wunsch für den Gebraucher zu erfüllen, eine gleich sorgfältige Zusammenstellung und Übersicht der Handelsnamen, da ja die Erzeugnisse der in Rede stehenden Verfahren im Verkehr unter den verschiedensten Warenzeichen und Marken bekannt sind. Auch dieser Band wird jedem, der sich mit dem in Rede stehenden Gebiet zu beschäftigen hat, ein zuverlässiger Ratgeber sein.

Jos. Reitstötter (Berlin).

Biochemie der Spurenelemente. Von Prof. Dr. Karl Scharrer. VI, 272 Seiten. (Berlin 1941, Verlag Paul Parey.) Preis geb. RM 26.—.

Unter allen Grundstoffen des periodischen Systems galten bis anfangs dieses Jahrhunderts für das Gedeihen der Pflanzen nur 10 Elemente als lebensnotwendig: H, K, Mg, Ca, C, N, P, O, S und Fe. Die übrigen Elemente wurden als bedeutungslos erachtet, deren Anwesenheit im Pflanzenorganismus schrieb man mehr oder weniger dem Zufall zu. Diese Anschauung hat sich seither stark gewandelt. Sichere Beobachtungen an Wasserkulturen, Topf- und Feldversuchen ergaben, daß trotz genügender Versorgung der Pflanze mit den obigen klassischen Elementen eigentümliche Wuchsstörungen auftreten können, die durch Verabreichung kleinster Dosen bestimmter Stoffe, wie z. B. Bor oder Cu bzw. Mangan behoben werden. Diese Erkenntnis ist für die landwirtschaftliche Praxis bedeutungsvoll.

Die Forschungen auf dem Gebiete dieser sogenannten Spurenelemente werden heute eifrig betrieben. Sie erfordern vom Untersucher kritische Einstellung und oft außergewöhnliche Experimentierkunst. Die darüber berichtende Literatur wächst lawinenartig an. Es ist daher ein großes Verdienst von K. Scharrer, daß er mit vorliegender Publikation den literarischen Weizen von der Spreu zu scheiden suchte, um die „klare Sicht" über das wertvolle bisher Geleistete zu ermöglichen.

Die Wirkungen von 33 Spurenelementen auf die Pflanze und auf das Tier werden knapp und klar dargestellt. Die einschlägige Literatur wird für die einzelnen Spurenelemente gesondert zusammengestellt. Das wertvolle Buch wendet sich sowohl an Pflanzen- als auch an Tierphysiologen. Durch die praktischen Hinweise wird es dem gebildeten Tierzüchter, Pflanzenbauer und Gärtner gute Dienste leisten. Dem reinen Chemiker bietet es eine Fülle von Anregungen. Die technische Ausstattung des Buches entspricht der guten Tradition des Verlags von P. Parey.

H. Pallmann (Zürich).

Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Vorträge gehalten anläßlich der Eröffnung des Laboratoriums für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G. Berlin. 8°. VII, 104 Seiten mit 102 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Ohne Preisangabe.

Manche Leistungen des Siemens'schen Elektronenmikroskops sind den Lesern der Kolloid-Zeitschrift schon durch die in dieser Zeitschrift veröffentlichten Aufsätze und Bilder bekannt geworden. Ein Forschungsinstitut, das unter der Leitung von Dr. B. v. Borries und Dr. E. Ruska steht, wird die Anwendungsgebiete bald noch wesentlich vermehren. Zu seiner Eröffnung sprach Prof. Dr. R. Siebeck über allgemeine Medizin, Dr. E. Riehm über Pflanzenpathologie, Prof. Dr. A. Lembcke über Bakterien, Prof. Dr. W. Eitel über Silikate, Dr. F. Schmieder über Technik, Dr. R. Meldau über Staub. Dr. H. Ruska gab einige technische Anweisungen. — Auch die Kolloidchemiker wünschen ihnen weiteren Erfolg.

R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Von Friedrich Hecht und Julius Donau. (Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Fr. Hecht.) XVII/350 Seiten mit 102 Abbildungen. 8°. (Wien 1940, Julius Springer.) Preis brosch. RM 27.—, geb. RM 28.50.

Das vorliegende Buch eröffnet den Reigen einer von Friedrich Hecht herausgegebenen Reihe von Einzeldarstellungen der reinen und angewandten Mikrochemie. Gegenstand dieses ersten Bandes ist die anorganische Mikrogewichtsanalyse, die im ganzen gesehen zwar noch nicht die Bedeutung besitzt wie ihre in jeder Hinsicht erprobte und bewährte Schwester, die organische Mikroelementaranalyse, die aber doch schon einen solchen Stand erreicht hat, daß ihre Zusammenfassung und Behandlung unter einheitlichen Gesichtspunkten wünschenswert erscheint. Zwar kennt der zünftige Mikrochemiker den größten Teil der hier beschriebenen Arbeitsverfahren bereits aus dem Schrifttum, er wird es aber mit Dankbarkeit begrüßen, daß hier nicht nur eine Anzahl von Verfahren nebeneinandergestellt wurde, sondern gleichzeitig eine gewissenhafte kritische Sichtung vorgenommen worden ist. Hiermit wird vor

allem dem noch weniger Erfahrenen der größte Dienst erwiesen, indem ihm hier nur solche Verfahren vermittelt werden, für die der Erfolg gewissermaßen garantiert werden kann.

Die ersten Abschnitte bringen zunächst eine allgemeine Übersicht über die Hilfsmittel zur Mikrogewichtsanalyse und die grundlegende Arbeitstechnik. Die gangbarsten Formen der Mikrowaagen, die Wägetechnik, Wägungsformen, Vorbereitung der Substanz zur Analyse werden eingehend betrachtet. Hierauf folgen Abschnitte über Reagenzien und Geräte zum Veraschen, Fällen, Filtrieren und Auswaschen, zum Trocknen und Glühen der Niederschläge, Abdampfen, Abrauchen und zur Elektrolyse. An diese allgemeinen Arbeitsvorschriften schließen sich erprobte Verfahren zur Bestimmung von Kationen und Anionen, sowie Methoden zur Trennung von Kationen an. Zum Abschluß folgen einige Spezialmethoden, sowie als Beispiele für die Analyse zusammengesetzter Substanzen einige Legierungs- und Mineralanalysen.

Das schöne und inhaltreiche Buch kann jedem Chemiker und Naturwissenschaftler, der an mikrochemischen Aufgaben interessiert ist, bestens empfohlen werden. Möge es zu einer immer weiteren Ausbreitung und Anwendung mikrochemischer Arbeitsmethoden beitragen und ihnen neue Freunde erwerben.

M. Boëtius (Dresden).

Klinische Chemie und Mikroskopie. Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das medizinisch-chemische Laboratorium. Von Dr. Lothar Hallmann. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. XI, 477 Seiten, mit 132 Abbildungen im Text und 6 zumeist farbigen Tafeln. (Leipzig 1941, Verlag Georg Thieme.) Preis brosch. RM 13.—, geb. RM 14.50.

Seit der ersten Auflage des Hallmann'schen Buches sind nur zwei Jahre verstrichen. Die neue Auflage ist gegenüber der ersten in vielen Teilen neu bearbeitet und ergänzt, so daß sie völlig dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens und Könnens entspricht. Die Anlage des Buches ist in jeder Hinsicht klar und übersichtlich, die Darstellung durchgehend leicht verständlich. Als sehr angenehm dürfte der Lernende die den verschiedenen Kapiteln vorausgeschickten physiologischen und pathologisch-physiologischen Einleitungen empfinden, die als geradezu vorbildlich bezeichnet werden müssen. Das gleiche gilt z. B. auch für die tabellarisch zusammengestellten Daten von Normalwerten. Alles in allem: ein überaus brauchbares Buch, aus dem auch der in Dingen der klinischen Laboratoriumspraxis bereits Erfahrene noch manches wird lernen können.

E. Wöhlisch (Würzburg).

Botanik I. Botanische Wanderungen. Von Dr. J. Richter. (Die Lehrapotheke, Bd. 5.) VIII, 48 Seiten. (Dresden und Leipzig 1941, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 2.40.

Von den einzelnen Beiträgen der von K. H. Bauer herausgegebenen „Lehrapotheke" behandelt der 5. Band, Botanik I, in loser Reihenfolge einige Kapitel der Pflanzenphysiologie und an Hand bestimmter Pflanzen wissenswerte Dinge der Anatomie. Wenn der Zweck des Buches, den jungen Pharmazeuten mit der lebenden Natur vertraut zu machen und bei ihm Liebe zur Botanik zu wecken, in vortrefflicher Weise erreicht ist, so soll und kann beim Praktikantenunterricht ein Lehrbuch der Botanik nicht entbehrt werden. H. Wojahn (Kiel).

Die Probleme der Zellenlehre und die ihrer Geschichte. Von Prof. Dr. Hans Petersen. 42 Seiten mit 1 Abbildung im Text und 1 Tafel. (Jena 1940, Gustav Fischer.) Preis geh. RM 1.50.

Ein Anatom spricht hier über das Leben. Die Zelle ist ihm die niedrigste Lebenseinheit. „Eine Zellenlehre der Zelle" wird verworfen. Protoplasma und Kern gehören zusammen. Der Kern ist nur eine Kapsel für die Chromosomen. Der Kern ist der Befehlerteiler, das Protoplasma das Gehorchende, aber auch allein Handelnde. Indizienbeweise werden für die wirkliche Existenz der Zellen in den Metazoen angeführt. Vom Synzytium wird nicht gesprochen. Kolloidchemische Probleme werden da gestreift, wo die Anschauungen von Johannes Müller von der Möglichkeit einer Neuentstehung von Lebendem bekämpft werden. Virchows Auffassung vom Zellstaat wird verworfen und dafür an Rousseau erinnert: „Gänzliches Aufgehen jedes Gesellschaftsmitgliedes in der Allgemeinheit." — Das Geschichtliche ist in sehr anregender Form eingeflochten.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.)

Galenische Pharmazie. Von Dr. W. Brandrup. Zweite verbesserte und ergänzte Auflage. (Die Lehrapotheke, Band 4.) VI, 64 Seiten. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 2.80.

Die Tatsache, daß nach kaum einem Jahr eine Neuauflage der vorliegenden Broschüre erforderlich ist, zeigt, welch großen Erfolg und welch gute Aufnahme die Schrift in den Fachkreisen gefunden hat.

Verfasser, der über große praktische Erfahrungen verfügt, vermittelt uns einen guten Einblick in das große Gebiet der galenischen Pharmazie, wobei Fragen aufgeworfen werden, die geeignet sind, den jungen Pharmazeuten zum Nachdenken anzuregen. Belebende geschichtliche Überblicke zeigen ihm, seit welcher Zeit die eine oder andere Zubereitung bereits bekannt ist. Nicht nur dem Apotheker, sondern auch dem angehenden Kolloidchemiker wird die kleine Schrift manches Interessante, letzterem besonders auf dem Gebiet der Emulsionen, bieten.

Zweifellos wird auch die vorliegende 2. Auflage dazu beitragen, den jungen Fachgenossen zu intensiver Laboratoriumstätigkeit anzuregen und ihm für diese Arbeiten einen guten Grundstock zu geben. In einer Neuauflage scheint mir erforderlich zu sein, den Begriff „Kalorie" (S. 3) präziser zu definieren.

P. Tunmann (Erlangen).

Notizen.

Am 31. 10. 1941 fand die feierliche Eröffnung des neugegründeten

„Institutes für Kochwissenschaft"

in Frankfurt a. M. statt. Das Institut ist ein Gemeinschaftswerk des Oberkommandos des Heeres und der Hermann-Esser-Forschungsgemeinschaft für Fremdenverkehr. Ehrenpräsidenten sind: Generalleutnant Osterkamp, Staatsminister a. D. Hermann Esser, Oberbürgermeister Staatsrat Dr. Krebs; Präsident ist der Generalstabs-Intendant Geh. Rat Piesczcek; Direktor des Institutes und Leiter des Wissenschaftlichen Beirates Oberregierungsrat Dr. Wilh. Ziegelmayer.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 96 und 97

(1941)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**96** oder **97**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abe, Sh., Verhalten der Aluminium-Gel-Träger gegen die Hydrogenierung von Kreosot. R. **96**, 110

Abrams, D., s. K. Söllner

Amberg, S., und A. E. Osterberg, Entwässerung von Blut. R. **97**, 340

Amsel, O., und H. Stapel, Bestimmung der Viskosität von Ölen bei Temperaturen unterhalb des Stockpunktes. R. **97**, 243

Anderson, H. V., und F. P. Hochgesang, Kupfersulfat-Natriumsilikat-Reaktion. R. **96**, 109

Angelescu, E., und T. Manolescu, Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser. Viskosität von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Phenol. O. **96**, 75

— s. a. E. C. Teodoresco

Ans, P. d', Zerstäubungstrocknung und ihr Einsatz in der Industrie. R. **96**, 379

Anson, M. L., und W. M. Stanley, Wirkungen von Jod und anderen Reagenzien auf Struktur und Aktivität des Tabakmosaikvirus. R. **97**, 342

Ardenne, M. v., Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. O. **97**, 257

— und D. Beischer, Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop. R. **96**, 370

— und H. Friedrich-Freksa, Auskeimung der Sporen von Bacillus vulgaris nach vorheriger Abbildung im 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop. R. **97**, 349

— und H. H. Weber, Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin". O. **97**, 322

Argument, C., s. C. W. Gibby

Armi, E. L., Phänomene der elektrischen Leitung und Kristallisation in dünnen Filmen, die bei niedrigen Temperaturen niedergeschlagen wurden. R. **97**, 239

Armstrong, L. C., Abbau und Umwandlung von Feldspäten und Spodumen durch Wasser. R. **97**, 341

Astbury, W. T., und S. Dickinson, Röntgenstrahluntersuchung der Molekularstruktur des Myosins. R. **97**, 115

Bablik, H., Vorbehandlung feuerverzinkter Gegenstände für das Anstreichen. R. **97**, 347

Bader, E., Neue physikalisch-chemische Methode zur Untersuchung der Wasserbindung in festen Stoffen und ihre Anwendung auf mineralogische Probleme. R. **96**, 114

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. O. **96**, 19; **97**, 300

— Die Grenzen der Kossel'schen Theorie des Kristallwachstums. O. **96**, 23

Ballard, St. S., und L. A. Dean, Verhalten von radioaktivem Phosphor in Lösungen und Böden. R. **97**, 240

Bamann, E., und K. Myrbäck, Methoden der Fermentforschung. B. **96**, 383; **97**, 247

Bank, O., Der Zellkern als Komplexkoazervat. R. **97**, 242

Bardenheuer, P., und R. Bleckmann, Erstarren von Stahl in Gußblöcken. R. **97**, 347

Baranajew, M. K., s. S. J. Skljarenko

Barrer, R. M., Gasdurchlässigkeit organischer Polymere. R. **96**, 368

Bassett, H., s. W. P. Jorissen

Bath, J. D., s. O. M. Sponsler

Bauer, H., Übergang von Prontosil und einigen anderen Farbstoffen aus der Blutbahn in Pleuraergüsse und in umgekehrter Richtung. R. **96**, 373

Baule, B., Ausbreitung einer thermischen Störung. R. **97**, 341

Bauschinger, Cl., Austauschstoffe des Glyzerins in der Hautpflege. R. **96**, 379

Bawden, F. C., und N. W. Pirie, Inaktivierung einiger Pflanzenviren durch Harnstoff. R. **96**, 115

Bayerle, H., G. Borger und F. H. Podloucky, Das Vorkommen von d-Peptidasen. R. **97**, 119

Beck, W., Viskosimetrie technischer Farben. N. **97**, 253

Becker, Daewes und Steinberg, Korrosionsschutz durch Inkromieren. R. **96**, 117

Beek, J., und A. M. Sookne, Elektrophorese von Kollagen. R. **96**, 110

Beischer, D., Neuere Methoden zur Efforschung der Struktur kolloider Systeme. O. **96**, 127
— s. a. M. v. Ardenne
Benetato, G., R. Oprean und N. Munteanu, Einfluß des Alters und gewisser Hormone auf den kolloiden Zustand der Gewebseiweißkörper. R. **97**, 346
Bennek, H., s. E. Houdremont
Bernauer, F., Die Glaslava von Lipari. R. **97**, 117
Betz, H., Diffusion von Wasserstoff durch Eisen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit und ihre Beziehung zur Katalyse. R. **96**, 368
Biebl, R., Wirkung der α-Strahlen auf die Pflanzenzelle. R. **97**, 241
Bielenberg, W., und H. Goldhahn, Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden. O. **97**, 151
Bijvoet, I. M., N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry, Röntgenanalyse von Kristallen. B. **96**, 120
Birchard, W. H., Benutzung von Farbstoffen im Holländer. R. **96**, 376
Björnståhl, Y., Strömungsdoppelbrechung in absorbierenden aktiven Lösungen: Meßmethoden. O. **97**, 46
Bleakley, H. G., s. E. Heymann
Bleckmann, R., s. P. Bardenheuer
Bloch, E., s. H. Sobotka
Block, R., Zusammensetzung der Keratine. R. **96**, 115
— W., Normale und gestörte Knochenbruchheilung. B. **97**, 247
Blumencron, W. v., Histologisch-klinische Studien über Herzdekompensation. R. **97**, 243
Boas, F., Vom Formbild zum Wirkbild. R. **97**, 344
Bode, H., und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. B. **96**, 384
— O., Assimilation, Atmung und Plastidenfarbstoffe in verschiedenfarbigem Licht aufgezogener Fontinalis-Pflanzen. R. **97**, 346
Bodenstein, W., Entstehung des latenten Bildes und Entwicklung desselben in der Photographie. R. **97**, 121
Boone van den Haute, J., s. R. Ruyssen
Booys, J. de, und P. H. Hermans, Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels" aus dem Röntgendiagramm. O. **97**, 229
— s. a. H. L. Brédée
Borger, G., s. H. Bayerle
Borin, A. W., Bildung von Kalkschleiern und ihre Beseitigung. R. **96**, 376
Born, H. J., A. Lang, C. Schramm und K. G. Zimmer, Markierung von Tabakmosaikvirus mit Radiophosphor. R. **97**, 117
Bourdillon, J., Neues Verfahren zur Untersuchung der Diffusion biologisch aktiven Materials. R. **96**, 112
Boye, E., Technische Trocknung von Industriegasen. R. **97**, 349
Brandrup, W., Galenische Pharmazie. B. **97**, 356
Brédée, H. L., und J. de Booys, Technische Bedeutung der Strukturviskosität der Viskose. O. **96**, 24
Bresler, S., Adsorption von Azetylen an ein selektives Adsorbens. R. **97**, 339
Brill, R., Mechanismus der Verfestigung des Naturseidefadens beim Spinnen. R. **96**, 108
Briscoe-Woolley, P. M., s. R. Höber
Briscol, H. V. A., s. F. Sebba
Brode, W. R., und R. E. Brooks, Optisch aktive Farbstoffe. R. **97**, 348
Brooks, R. E., s. W. R. Brode
Brunt, D., Künstliche Zerstreuung von Nebel. R. **97**, 340
Buchholcz, J., Schichtweise Diffusion und Sedimentation von Jodgelatine-Gel. O. **96**, 72
Buchmann, W., Eigenschaften warmbildsamer Kunststoffe. R. **97**, 351
Buchnicek, J., Einfluß der Konzentration von Wasserstoff- und Neutralsalzionen auf das Wurzelwachstum. R. **97**, 345
Bull, H. B., Osmotischer Druck von Eialbuminlösungen. R. **96**, 109

Cadwallader, C. J., Umkehr der Denaturierung des Seidenfibroins. R. **96**, 118
Cammerer, J. S., Beurteilung von Kälteschutzstoffen aus ihrer Struktur. R. **97**, 121
— Neue Korkaustauschstoffe für Kälteschutz. R. **97**, 121
Caspersson, T., und B. Thorell, Lokalisation der Adenylnukleotide in der quergestreiften Muskelfaser. R. **97**, 117
Chishiro, J., Veränderung des Wassergehaltes des Blutes bei Blutverlust bzw. bei Infusion kolloider Lösungen. R. **96**, 373
Chlopin, V., und W. Kusnetzowa, Adsorption des Radiums an Bleisulfat. R. **96**, 107
Clauberg, K. W., Ist Agar in der bakteriologischen Nährbodentechnik durch Kieselsäuregallerte ersetzbar? R. **96**, 112
— und F. Sartorius, Erfahrungen mit Serumkonservierung durch Kälte-Hochvakuumtrocknung und Konservierung gebrauchsfertiger Anti-M- sowie Anti-N-Abgüsse für den Blutfaktorennachweis. R. **96**, 112
Cohn, G., s. J. A. Hedwall
Csáky, T., s. H. Gordon
Culemeyer, K., s. E. Jenckel
Czeratzki, W., Einfluß der Bodenquellung und der Kolloidschrumpfung auf die Bodenstruktur. R. **96**, 371

Daewes s. Becker
Dean, L. A., s. St. S. Ballard
Dehlinger, H., Begründung einer Rekristallisationstheorie. R. **96**, 117
Déribéré, M., Erzeugung zusammenhängender Schichten durch einige kryptokristalline Mineralien. R. **96**, 109
Dervichian, D., Theorie der Denaturierung und der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Proteine. R. **96**, 368
Dibble, B., s. J. Strong
Dickinson, S., s. W. T. Astbury
Diegmann, H., Synthetischer Gummi in Wellendichtungen. R. **97**, 351

Diepschlag, E., Künstliche Formsande. R. **96**, 117
Dietzel, A., Strukturchemie des Glases. R. **97**, 347
Dillon, J. R., s. A. P. Richardson
Dobrowsky, A., Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen und einige Beobachtungen an SiO_2-Solen. O. **97**, 80
Docking, A. R., und E. Heymann, Die lyotropen Reihen. R. **97**, 239
Donau, J. s. F. Hecht
Douglas, S. D., Vinylharze. Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf Eigenschaften und Anwendungsart. R. **96**, 120
Drawert, H., Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle: Aufnahme basischer Farbstoffe und das Permeabilitätsproblem. R. **97**, 344
Dreyer, R. M., Farbunterschiede beim Zinnober. R. **97**, 117
Dunken, H., F. Judenburg und K. L. Wolf, Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung. R. **97**, 239

Ehrenberg, W., Schutz dünner Metallschichten gegen Korrosion. R. **96**, 108
Eilers, H., Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration. O. **97**, 313
Eitel, W., Physikalische Chemie der Silikate. B. **97**, 245
Ekwall, P., Die Konstitution verdünnter Seifenlösungen: Hydrolyse des Natriumkaprinats. O. **97**, 71
Elöd, E., Struktur der Wollfaser. O. **96**, 284
Emden, R., Temperaturproblem der Seen. R. **96**, 113
Eppler, W. F., Relative Korrosionshärte des Achates und einiger anderer Mineralien. R. **96**, 114
— Relative mechanische Korrosionshärte des synthetischen Korunds und einiger anderer Mineralien. R. **96**, 114
Erbnaher, O., Verschiedene Arten von Löslichkeits-Lokalelementen. R. **97**, 121
Erbring, H., und H. Peter, Das Lignin. O. **96**, 47
— und M. Takei, Assoziation und Solvatation bei Azetylzellulose, nach dielektrischen Messungen. O. **96**, 336
Erdheim, E., Reaktion von Bleichtonen und Bleicherden mit Sudanrot. R. **97**, 115
— und L. A. Steiner, Einfluß der Bleichkraft der Bleicherden auf die Viskosität gebleichter Mineralöle. R. **96**, 378

Fajans, K., Radioaktives Verfahren der Untersuchung von Fällungs- und Adsorptionsvorgängen. R. **97**, 340
Fischer, H., Austritt des Kaliums aus den Erythrozyten als zeitlich begrenzender Faktor für die Verwendbarkeit des Konservenblutes. R. **96**, 374
Focke, A. B., s. W. O. Milligan
Forrest, H. O., s. P. T. Graff
Frankenberg, G. v., Ausgleich einer künstlichen Gewichtsvermehrung durch die Larve von Corethra. R. **97**, 343
Franz, E., L. Wallner und E. Schiebold, Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten. O. **97**, 36
Freund, M., Molekulare Oberflächenenergie von Kohlenwasserstoffölen. R. **97**, 243
Frey, F., Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas. R. **97**, 239
Freytag, H., Textiltechnologie der Glasfaser. R. **97**, 238
Fricke, H., und E. Parker, Die dielektrischen Eigenschaften des Systems Gelatine—Wasser. R. **96**, 118
— R., Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften. O. **96**, 211
— O. Lohmann und W. Schröder, Kapillaren aus Azetylzellulose für Debye-Scherrer-Aufnahmen. R. **97**, 240
Friedrich-Freksa, H., s. M. v. Ardenne
Frimberger, F., Methodik der Sublimatfällungsreaktion nach Takata. R. **96**, 111
— Verwendbarkeit der Blutsenkung in Wissenschaft und Praxis. R. **96**, 111
— Druckabhängigkeit der Viskositätswerte des Blutes und ihre Ursachen. R. **96**, 115
Fröhlich, H. G., s. Th. Schachowskoy
Fuhrmann, F., Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen. B. **97**, 354
Fulton, S. C., und A. H. Gleason, Herstellung von Petroleumharzen. R. **96**, 119
Furchgott, R. F., und E. Ponder, Elektrophoretische Untersuchungen an menschlichen roten Blutkörperchen. R. **96**, 116

Gardner, L. A., Staub der Luft in 17 Zementfabriken. R. **97**, 120
Geis, F., s. S. W. Souci
Gerstel, G., Systematische Untersuchungen an Staublungen. R. **96**, 372
Gerstner, H., Einfluß einiger Narkotika auf den Blind- und Wirkwiderstand der Froschhaut und auf ihre Permeabilität für Elektrolyte. R. **96**, 116
Ghering, L. G., und J. C. Turnbull, Verkratzen von Glas durch Metalle. R. **96**, 117
Gibby, C. W., und C. Argument, Adsorption an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten. R. **96**, 368
Gleason, A. H., s. S. C. Fulton
Gobulenko, Z., s. S. Hertzrücken
Goetz, A., s. P. S. Harris jr.
Goldhahn, H., s. W. Bielenberg
Gönnert, R., Bronchopneumonie, eine neue Viruskrankheit der Maus. R. **96**, 373
Göpfert s. Schaefer
Gordon, H., und T. Csáky, Durchlässigkeit der Darmepithelzellen in Rana fusca. R. **97**, 346
Gotô, H., Fluoreszenzanalyse: Fluoreszenz-Adsorptionsindikatoren. R. **96**, 111
Götze, K., und A. Reiff, Reaktion Zellulose-Formaldehyd. R. **96**, 377
Graef, E., s. F. Schneider
Graff, P. T., und H. O. Forrest, Ausfällung von Petroleumharzen durch Propan. R. **96**, 119
Gramberg, W., s. K. Heß

Greenstein, J. P., Sulfhydrylgruppen in Serumalbumin. R. **96**, 115
Greitemann, G., Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden auf dem Fettgebiet. R. **97**, 243
Grimsehl, E., Lehrbuch der Physik. B. **96**, 380
Groß, W., s. H. Spandau
Grosse, A.V., J. C. Morrell und J. M. Mavity, Katalytische Dehydrierung von Monoolefinen zu Diolefinen. Ausgangsstoffe für synthetischen Kautschuk und Harze. R. **96**, 119
Großfeld, J., Neuere Methoden der Fettuntersuchung in der Lebensmittelkontrolle. R. **97**, 243
Grüning, W., s. H. Weitnauer
Gundermann, J., s. K. Heß
Guseva, A., s. A. Šmuk

Haas, H., und H. Ries, Einfluß von Säuren auf die Trockenzeit und Trockenschwindung keramischer Massen. R. **97**, 347
Hahn, F.-V. von, Ein Alterungseffekt bei Hühnereiweiß. O. **96**, 353
Hall, C. E., und A. L. Schoen, Benutzung des Elektronenmikroskopes zur Untersuchung photographischer Vorgänge. R. **97**, 348
Hallmann, L., Klinische Chemie und Mikroskopie. B. **97**, 356
Harff, H., Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift. B. **97**, 245
Harris jr., P. S., A. Goetz und R. L. Tracy, Ein Kohleträger für oligodynamisch aktives Silber zur Wasserdesinfektion. R. **97**, 244
Hartelius, V., und N. Nielsen, Bildung von Hefewuchsstoff durch Erwärmung von Zucker mit Ammoniumhydroxyd. R. **97**, 243
Hasler, A., s. H. Pallmann
Haß, G., und H. Kehler, Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektroneninterferenzen und im Übermikroskop. O. **97**, 27
Haubrich, R., Retraktion des Blutkuchens in Paraffin- und Glasgefäßen. R. **97**, 117
— Einfluß der Hämolyse auf Blutgerinnung und Retraktion. R. **97**, 118
Hauser, E. A., und H. H. Reynolds, Umwandlung von Gläsern in Montmorillonit. R. **96**, 114
Havinga, E., s. F. Kögl
Hecht, F., und J. Donau, Anorganische Mikroanalyse. B. **97**, 355
Hedvall, J. A., Reaktionsaktivierung von SiO_2 durch Vorbehandlung mit Sauerstoff. R. **96**, 113
— und G. Cohn, Photoaktivierung fester Körner und ihre Wirkung auf die Adsorption. R. **96**, 108
Heim, W., s. K. Reißmann
Heller, W., Die nichtisotherme Gel-Sol-Gel-Umwandlung der Mischungen von Gelatine und Methylzellulose. R. **97**, 239
Henk, H. J., Einwirkung von Mineralsalzen auf Zellulosefasern. R. **96**, 118
Hermans, P. H., Feinbau und Deformationsmechanismus der Hydratzellulose: Verlauf der Orientierung als Funktion des Dehnungs- und Quellungsgrades. O. **96**, 38
Hermans, P. H., Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele. O. **96**, 311
— O. Kratky und R. Treer, Röntgenspektrographische Verfolgung des Orientierungsvorganges beim Dehnen isotroper Zellulosefäden. O. **96**, 30
— Quantitative Methoden zur Bestimmung des Orientierungsgrades gedehnter Zellulosefäden, Grenzen und gegenseitige Beziehungen. O. **97**, 223
— Spezielle Betrachtungen über Gelstruktur und Quellung. O. **97**, 231
— Die Sorptionskurve isotroper Zellulose. (Zugleich: Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.) O. **97**, 326
— und P. Platzek, Die hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele. O. **97**, 329
— s. a. J. de Booys
Herrmann, W., Mechanismus der Oxydschichtbildung auf Aluminiumanoden von Elektrolytkondensatoren. R. **96**, 376
— und W. Prang, Einfluß von Halogenen in Elektrolyten auf die elektrolytische Ventilwirkung von Aluminium. R. **96**, 376
Hertzrücken, S., und Z. Golubenko, Abhängigkeit der Diffusion von der Korngröße. R. **96**, 116
Heß, K., und W. Gramberg, Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten. O. **97**, 87
— H. Kießig und J. Gundermann, Röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen der Vorgänge beim Vermahlen von Zellulose. R. **97**, 239
— s. a. W. Philippoff
Hetzer, J., Alkylierte aromatische Sulfosäuren. R. **97**, 243
Heymann, E., H. G. Bleakley und A. R. Docking, Die lyotropen Reihen. R. **97**, 239
— s. a. A. R. Docking
Heyne, W., Zuckerfreie Pektingele. N. **96**, 120
Himmelmann, W., Wirkung des Harnstoffes auf das Aktionspotential der Netzhaut. R. **97**, 117
Höber, R., und P. M. Briscoe-Woolley, Umstände, welche die selektive Sekretion von Farbstoffen durch die isolierte Froschniere beeinflussen. R. **97**, 118
Hochgesang, F. P., s. H. V. Anderson
Hodgins, T. S., A. G. Hovey und P. J. Ryan, Filmbildende Harnstoff-Formaldehyd-Verbindungen. Lackansätze, Eigenschaften und Haltbarkeit. R. **96**, 119
— s. a. A. G. Hovey
Hoffmann, K., und H. Peter, Neue Methode zur Bestimmung der Schaumfähigkeit und Einführung einer mittleren Lebensdauer τ zu ihrer Charakterisierung. O. **97**, 161
— U., A. Ragoß und F. Sinkel, Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes. O. **96**, 231
Hofmeister, L., Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen. R. **97**, 343
Holland, D. O., s. G. W. Stewart
Hopff, H., Superpolyamide und ihre Anwendungsgebiete. R. **96**, 109
Höpner, Th., Gegenwartsprobleme der Holzchemie: Chemische Beziehungen zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil. S. R. **96**, 96

Höppler, F., Drucklyosorption. O. **97**, 61
— Plastizität des Eises. O. **97**, 154
Höra, J., Wiederauferstehung der Schlummerzellentheorie? Stellungnahme zu den Arbeiten Busse-Grawitz'. R. **97**, 242
— Filtersäckchen bekannter Porengröße. R. **97**, 349
Houben, J., Methoden der organischen Chemie. B. **97**, 246
Houck, R. C., s. S. E. Sheppard
Houdremont, E., H. Bennek und H. Wentrup, Die interkristalline Korrosion des Flußeisens, ihre Erforschung und Bekämpfung. R. **97**, 121
Hovey, A. G., und T. S. Hodgins, Reaktionen von Maleinsäureanhydrid mit Abietinsäure und mit Kolophonium. R. **96**, 119
— s. a. T. S. Hodgins
Huber, B., Gesichertes und Problematisches in der Wanderung der Assimilate. R. **97**, 344
Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. B. **96**, 382
Hüttig, G. F., Struktur gefritteter Pulver. O. **96**, 227
— Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, die aus einer einzigen Komponente bestehen. — Zur Aufklärung der Prozesse der Metall- und Oxyd-Keramik. O. **97**, 281
Hultzsch, K., Phenol-Formaldehydharze: Chinonmethide als Zwischenprodukte bei der Phenolharz-Härtung. R. **97**, 349, 350

Jacobsen, C. F., s. Linderstrom-Lang
Jander, W., und H. Riehl, Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Willemits aus Zinkoxyd und Kieselsäure im festen Zustande auftreten. R. **96**, 114
Jenckel, E., Polymerisation in einem Fällungsmittel. R. **97**, 349
— und K. Culemeyer, Physikalisch-chemische Grundlagen der Papierleimung. R. **96**, 377
— und F. Nagel, Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol. O. **97**, 37
Jorissen, W. P., H. Bassett, A. Damiens, F. Fichter und H. Remy, Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen. B. **97**, 246
Jötten, Bedeutung der freien kristallinischen Kieselsäure für Zustandekommen und Verhütung von Silikose und Tuberkulose. R. **97**, 242
Judenburg, F., s. H. Dunken
Juneja, G. C., s. V. S. Puri
Jung, A., Funktionen der Vitamine des B-Komplexes im Organismus. B. **97**, 354

Kadner, K., s. A. Rapp
Kaiser, M., Einfaches Verfahren zum Reinigen von Objektträgern und Deckgläsern. R. **97**, 340
Kallenbach, R., s. E. Wicke
Karkalos, B., s. G.-M. Schwab
Kast, W., und A. Prietzschk, Molekulare Struktur des unterkühlten und des glasigen Äthylalkohols. R. **96**, 109
Katz, E., und E. C. Wassink, Infrarote Absorptionsspektren von Chlorophyllpigmenten in lebenden Zellen und in Zuständen außerhalb der Zellen. R. **96**, 372
Kaufmann, H. P., Arbeiten der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe im Jahre 1938/39: Fettbestimmung in Ölsaaten, Ölkuchen und Schroten. R. **96**, 378
— und P. Kirsch, Einfache Verfahren zur Erkennung des Raffinationsgrades von Fetten: Oberflächenspannung und „Ringprobe". R. **96**, 378
Kausche, G. A., E. Pfankuch und H. Ruska, Schall- und Ultraschalleinwirkungen am Protein des Tabakmosaikvirus. R. **97**, 341
Kehler, H., s. G. Haß
Keilin, D., und T. Mann, Kohlensäureanhydrase. R. **96**, 115
Kießig, H., Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen. O. **96**, 252; **97**, 128
Kinoshita, S., Einfluß des elektrischen Stroms auf die Rhythmik der Protoplasmaströmung bei den Myxomyzeten-Plasmodien. R. **97**, 346
Kirsch, P., s. H. P. Kaufmann
Kistler, S. S., Das thermoplastische Verhalten von linearen und dreidimensionalen Polymeren. R. **97**, 352
Kleinert, H., Haftfestigkeitsuntersuchungen von Bitumenemulsionen. R. **96**, 118
Kling, W., und H. Schwerdtner, Spontane Emulgierung zur Kenntnis des Emulgierungsvorganges. R. **96**, 110
Knöll, H., Bakterienfiltration. R. **97**, 340
Knüchel, F., Einfluß von Chloroform auf Serumkolloide als Grundlage einer Serumreaktion. R. **97**, 117
Koch, P. A., Geschaffene Nichtzellulose-Faserstoffe und ihre Eigenschaften. R. **96**, 108
— We., Prüfeinrichtung für die Wärmeleitzahl von Kunststoffen. R. **97**, 351
Kochendörfer, A., Zusammenhang zwischen Verfestigung und Gitterverbiegungen. R. **97**, 347
Kögl, F., und E. Havinga, Präparative Studien mit monomolekularen Filmen. R. **97**, 238
Köhler, E., Desinfektionsversuche an Rohsäften des Tabakmosaik- und des Kartoffel-X-Virus. R. **96**, 374
Kohlschütter, H. W., Strukturbeziehungen zwischen Salzen und amorphen Hydroxyden 3-wertiger Metalle. O. **96**, 237
Kolkmeijer, N. H., s. I. M. Bijvoet
Kondrat'jewa, T. M., Einfluß von Kalziumsalzen auf Bau und Lebenstätigkeit der Hefen. R. **97**, 345
König, W., Wärmeausdehnung von Anstrichfilmen. R. **97**, 351
Kortüm, G., Elektrolytlösungen. B. **97**, 353
Koseki, G., Einfluß der intravenösen Zufuhr großer Mengen Serumeiweißes auf Eiweiß und kolloidosmotischen Druck des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen. R. **96**, 116
Kramer, J., s. H. Zahn
— S., Verwendung eines neuen Gerätes zur Desinfektionsmittel-Prüfung. R. **97**, 340
Krastanow, L., Bildung unterkühlter Wassertropfen und von Eiskristallen in der freien Atmosphäre. Theorie der Tropfen- und Kristallbildung in der Atmosphäre. R. **96**, 113

Kratky, O., Übermolekulare Struktur der Zellulose. O. **96**, 301
— s. a. P. H. Hermans
Kraus, A., Weichmachungsmittel für Nitrozellulose-lacke. R. **97**, 348
Krczil, F., Verwendung aktiver Stoffe zur Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge. P. B. **97**, 122, 248
— Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. B. **97**, 355
Kreuz, J., Einfluß von Kalzium- und Kaliumsalzen auf die Permeabilität des Protoplasmas für Harnstoff und Glyzerin. R. **97**, 345
Krisch, A., Fließvorgang im Stahl bei Raumtemperatur unter ruhender Belastung. R. **97**, 347
Kubo, T., Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose. O. **96**, 41
Kuhn, W., s. H. Martin
Küntzel, A., Struktur der Kollagenfaser. O. **96**, 273
— Theorie der mineralischen Gerbung. O. **97**, 99
Kurada, Y., und T. Nakamura, Verhalten der Chromomenaten bei der Mitose. R. **97**, 342
Kurzke, H., und J. Rottgardt, Entfärbung verfärbter Alkalihalogenidkristalle. R. **96**, 113
Kusnetzowa, W., s. V. Chlopin

Lamb, A. B., und C. D. West, Adsorption von Stickoxyd durch pseudomorphe Körper. R. **96**, 107
Lambert, R. H., s. S. E. Sheppard
Lang, A., s. H. J. Born
Lange, E., Physikalische Chemie der Muskelkontraktion. R. **96**, 374
Langhe, J. E. de, Eigentümliche Erscheinung bei der Reifung einer photographischen Emulsion. R. **96**, 376
Larsen, E. C., und J. H. Walton, Aktivierte Kohle als Katalysator einiger Oxydations-Reduktionsumsetzungen. R. **93**, 107
Le Bras, J., Mechanismus der Vulkanisation. R. **97**, 348
Leggenhagen, K., Eine praktische Lösung des Blutersatzes. R. **96**, 372
Lehotzky, P. v., Das Altern. R. **97**, 346
Leick, I., Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. B. **97**, 247
Lemmerzahl, J., Grundsätzliche Fragen der Sauerteigführung. R. **96**, 379
Lepeschkin, W. W., Resistenz des Protoplasmas der Echinodermen-Eier gegen mechanische Eingriffe, seine Fluoideigenschaften und die sogenannte surface precipitation reaction. R. **97**, 242
— Thermo- und photochemische Prozesse beim Absterben der Zelle: Kalorimetrischer Vergleich lebender Zellen und Gewebe mit dem zellarmen Bindegewebe. R. **97**, 343
Lettau, H., Eine Bilanz im Kondensationskernhaushalt der Troposphäre im Durchschnitt für die ganze Erde. R. **96**, 112
Leusden, P., und W. Tölle, Wachstumsförderung der Anaerobier durch Gelatine. R. **96**, 373
Levinson, S. O., F. E. Rubovits und H. Necheles, Menschliche Serum-Transfusion. R. **97**, 243
Liesegang, R. E., Ein kolloider Wärmeindikator. O. **97**, 96
Linderstrom-Lang und C. F. Jacobsen, Eigenschaften von 2-Methylthiazolin und ihre Beziehung zum Proteinproblem. R. **96**, 110
Linke, R., Wesen der Schmieröle. O. **97**, 189
Löbering, J., Problematisches aus dem Gebiete der Faserstoff-Forschung. R. **96**, 109
Lochmann, G., Bestimmung der Porengröße poröser Stoffe, insbesondere nach dem Gasdurchströmungsverfahren von H. Adzumi. R. **96**, 369
Lohmann, O., s. R. Fricke
Lorenz, F. W., Harnstoff-Formaldehydharze und ihre technische Verwendung. R. **96**, 379
Ludwig, H., s. H. Bode
Lueken, B., Wirkung der Kohlensäure auf das Froschrückenmark. R. **96**, 115
Lund, J., Rhodanometrie der reinen und gehärteten Trane und deren Methylester. R. **97**, 244
Lundegardh, H., Anionenatmung und Bluten. R. **97**, 344
Lüppo-Cramer, Vorgänge bei der Solarisation und der Reifungskeim-Anätzung. O. **97**, 198

Mäde, A., s. H. Ullrich
Mahl, H., Elektronenstrahlschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern. O. **96**, 7
Manegold, E., Systematik der Gele. O. **96**, 186
Mann, T., s. D. Keilin
Manolescu, T., s. E. Angelescu
Margenau, H., und W. G. Pollard, Die Kräfte zwischen neutralen Molekülen und Metalloberflächen. R. **97**, 238
Marsh, G., Wirkung von Licht auf die EMK. von Valonia ventricosa. R. **97**, 343
Martin, G., Verhältnisse zwischen der Güte des Latex und seiner chemischen Zusammensetzung. R. **97**, 348
— H., und W. Kuhn, Multiplikationsverfahren zur Spaltung von Razematen. R. **96**, 370
Maschmann, E., Bakterienproteasen. R. **97**, 118
Mattheeuws, J., Oberflächenspannung des Wassers als Funktion der Temperatur. R. **96**, 369
Mayer-Pitsch, E., und H. Troger, Ultraviolett-Absorption einiger Kunstharze vom Phenol-Formaldehyd-Typ. R. **96**, 379
Merchant, U. E., Mechanismus der statischen Reibung. R. **96**, 375
Meyer, K. A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940. S. R. **96**, 358
— K. H., Molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen. (Zu der Arbeit von F. H. Müller.) O. **97**, 105
— P., s. G. Zeidler
Micheel, F., Antigene und Krebs. R. **96**, 372
Millett, M. A., s. A. J. Stamm
Milligan, W. O., und A. B. Focke, Die Kristallform von Aluminiumschwarz. R. **96**, 374

Mirsky, A. E., Sulfhydrilgruppen in Filmen von Eialbumin. R. **97**, 340
— Sulfhydrilgruppen von Eialbumin in verschiedenen denaturierenden Mitteln. R. **97**, 342
Moeller, Th., Einige bemerkenswerte Beispiele rhythmischer Fällung. R. **96**, 110
Monk, G. S., Untersuchungen an reflexvermindernden aufgedampften Fluoridschichten. R. **96**, 368
Moore, H., Gläser, organische und anorganische. R. **96**, 117
Morgan, W. L., Verkleistern und Identifizierung von Stärken. R. **97**, 348
Morrell, J. C., s. A. V. Grosse
Müller, F. H., Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol. O. **96**, 326
— H. G., Anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften beim heterogenen Zerfall übersättigter Fe-Ni-Cu-Legierungen. O. **96**, 11
— W. J., Rosten und Korrosionspassivität des Eisens. R. **96**, 375
Myrbäck, K., s. E. Bamann

Nagel, F., s. E. Jenckel
Nakamura, T., s. Y. Kurada
Nelles, J., Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie: Substitutionen an aliphatischen Verbindungen. R. **97**, 240
Neugebauer, H., Verarbeitung von Frischpflanzen in der pharmazeutischen Industrie. R. **96**, 378
Neumann, F., Erforschung der Kernverhältnisse bei den Bakterien. R. **96**, 374
Nielsen, N., s. V. Hartelius
Nigglesworth, V. B., Permeabilität der Insektenhaut. R. **97**, 117
Niklas, F., Wirkung der Erdalkalisalze auf die Blutgerinnung. R. **97**, 118
Nitka, H., Entstehung, Beseitigung und Gefährlichkeit elektrostatischer Aufladungen. R. **97**, 244
Nord, F. F., und R. Weidenhagen, Ergebnisse der Enzymforschung. B. **96**, 383
Nüssel, H., Bitumenemulsionen, Herstellung und Eigenschaften. R. **97**, 348
Nylén, P., und N. Wigren, Einführung in die Stöchiometrie. B. **97**, 352

O'Flakerty, F., s. W. F. Roddy
Oisi, B., Eiweißaustausch zwischen Erythrozyten und Plasma. R. **96**, 116
Oksent'jan, U. G., Aktivität der Milchsäurebakterien im Zusammenhang mit der Adsorption. R. **97**, 345
Oprean, R., s. G. Benetato
Osterberg, A. E., s. S. Amberg
Ostwald, Wi., Chemische Farblehre. B. **97**, 121
Ott, E., Aktivierung des $AlCl_3$ durch den katalytischen Einfluß von Chloriden der Elemente der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems. R. **97**, 340
Ottens, E. F., s. E. R. Theis
Otto, G., Prüfung der Wasserdichtigkeit von Oberledern. R. **97**, 121

Pallmann, H., A. Hasler und M. Handi, Kolloidchemie der Humusstoffe. R. **96**, 113
Parker, E., s. H. Fricke
Passer, M., Kathodische Abscheidung von Metallpulver. O. **97**, 272
Pelser, H., s. A. Weidinger
Peter, H., s. H. Erbring; K. Hoffmann
Petersen, H., Probleme der Zellenlehre und die ihrer Geschichte. B. **97**, 356
Pfankuch, E., s. G. A. Kausche
Pfeiffer, H. H., Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas. O. **96**, 355
— Kontraktilität pflanzlichen Protoplasmas und ihre quantitative Erfassung. R. **97**, 241
— Aufgaben und Ergebnisse der Zentrifugen-Mikroskopie. R. **97**, 344
— Experimentelle und thanatologische Beeinflussung der leptonischen Struktur undifferenzierten Zytoplasmas. R. **97**, 345
— Quantitative polarisationsoptische Versuche mit reflektiertem Lichte. R. **97**, 346
— R., Ca-Mangel und Vitamin C-Gehalt von Vicia faba-Keimlingen. R. **97**, 242
Philippoff, W., Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur. O. **96**, 255; **97**, 128
— und K. Heß, Einfluß der Solvatation auf die Viskosität von Lösungen. O. **97**, 170
Pickels, E. G., s. E. L. Smith
Pietz, J., Klebereiweiß. R. **97**, 244
Platzek, P., s. P. H. Hermans
Pirie, N. W., s. F. C. Bawden
Pohle, W. D., Oberflächenspannung von Harz-Seifelösungen. R. **96**, 118
Pollard, W. G., s. H. Margenau
Ponder, E., s. R. F. Furchgott
Prang, W., s. W. Herrmann
Prietzschk, A., s. W. Kast
Procopiu, S., Die longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen kristalliner und kolloider Partikel. O. **97**, 1
Puri, V. S., und G. C. Juneja, Wirkung anorganischer Kolloide auf den Elektro-Niederschlag von Nickel auf Kupfer. R. **97**, 243
Pusch, R., Neuere Ätzmittel für Eisen und Stahl. R. **96**, 375

Radczewski, O. E., und H. Richter, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen. O. **96**, 1
Raduschkewitsch, L. W., und O. K. Tschugunova, Einfluß von Dämpfen einiger organischer Substanzen auf die Geschwindigkeit der Koagulation von Aerosolen. R. **96**, 374
Ragoß, A., s. U. Hofmann
Rapp, A., und K. Kadner, Können Leinölschlichten auch mit synthetischen Waschmitteln entfernt werden? R. **96**, 377
Reiff, A., s. K. Götze

Reißmann, K., und W. Heim, Tierexperimentelle Untersuchungen über den biologischen Wert konservierten Blutes. R. **97**, 342

Rella, M., Vitalfärbung von Süßwasserhydrozoen. R. **97**, 241

Rentz, E., Methylenblau und Cholinesterase. R. **96**, 115

Reuter, L., Salzresistenz der Epidermiszellen des Blattes von Pisum sativum. R. **97**, 241

Reynolds, H. H., s. E. A. Hauser

Richardson, A. P., Kongorot, hämolytische Wirkung. R. **97**, 117

— und J. R. Dillon, Kongorot, Giftigkeit und Systemwirkungen. R. **97**, 117

— Kongorot, Absorption, Verteilung und Verbleiben im Blut. R. **97**, 240

Richter, Die Lehrapotheke. B. **97**, 356

— H., s. O. E. Radczewski

— M., Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. B. **96**, 382

Richtzenhain, H., Verwertung von Sulfitablauge zur Herstellung von Kunststoffen. R. **97**, 349

Riedel, G., und H. Ruska, Übermikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand. O. **96**, 86

Riehl, H., s. W. Jander

Rienäcker, G., Aktivierungsenergie in der heterogenen Katalyse. R. **96**, 107

Ries, H., s. H. Haas

Roddy, W. F., und F. O'Flakerty, Anwendung der Mikroveraschung beim Chromgerbeverfahren. R. **97**, 121

Roelig, H., Buma als Werkstoff im Maschinenbau. R. **96**, 377

Rosendahl, F., Herstellung von Schmierölen. R. **96**, 118

Rossi, C., Viskosität und Struktur hydrophiler Kolloide. O. **97**, 129, 304

Rotsch, A., Roggengummi. R. **97**, 244

Rottgardt, J., s. H. Kurzke

Rouschal, E., Protoplasmatik und Funktion der Siebröhren. R. **96**, 372

Rubovits, F. E., s. S. O. Levinson

Rudolph, H., Mikrophysikalische Erklärung oder Makrophysik für die Gewitterelektrizität? R. **96**, 371

Rummel, K., Das Wesen der Flamme. R. **97**, 346

— Th., Oberflächenerscheinungen isolierender Flüssigkeiten unter Einfluß elektrischer Gasentladungen. O. **96**, 340

Ruska, H., Ein neues bei der bakteriophagen Lyse auftretendes Formelement. R. **97**, 341

— s. a. G. A. Kausche, G. Riedel

Russell, J. J., Verhalten plastischer Stoffe aus Polyvinylchlorid unter Spannung. R. **96**, 120

Rust, J. B., Kopolymerisation von Malein-Polyestern. R. **96**, 119

Ruyssen, R., Van Atom tot Micel. B. **96**, 384

— J. Boone van den Haute, Einfluß hydrophiler Kolloide auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Bariumsulfat. R. **96**, 368

Ryschkow, W. L., und W. A. Smirnowa, Gehalt des Tabakmosaiks an Virus in den Plastiden der Tomaten. R. **97**, 345

Sartorius. F., s. K. W. Clauberg

Sawai, J., und A. Wada, Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Glases durch Entglasung. R. **96**, 117

Scaëtta, H., Bedeutung des Regenwaldes der Elfenbeinküste beim Auffangen atmosphärischer Staubwolken und Neubildung von Tonkolloiden des Bodens. R. **96**, 113

Schachowskoy, Th., und H. G. Fröhlich, Die Zirkongerbung. O. **97**, 336

Schachtschabel, P., s. F. Scheffer

Schaefer und Göpfert, Möglichkeiten einer intravenösen Sauerstofftherapie. R. **96**, 116

Scharrer, K., Biochemie der Spurelemente. B. **97**, 355

Scheele, W., und L. Steinke, Bildung von Kunstharzen aus Schiff'schen Basen: Harze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd. O. **97**, 176

Scheffer, F., und P. Schachtschabel, Bestimmung der Sorptionskapazität der organischen Substanz im Boden. R. **97**, 116

Scheibe, Energiefortleitung in Molekülen und ihre Bedeutung in der Biologie. R. **96**, 111

Schenck, R., Aus der Entwicklungszeit der Chemie des festen Zustandes. R. **96**, 369

Schenk, P. W., s. R. Schwarz

Schiebold, E., s. E. Franz

Schikorr, G., Verhalten von Zink gegen Natriumchloridlösung und gegen Meerwasser unter atmosphärischen Bedingungen. R. **96**, 374

— Bedeutung der Schutzschichtbildung für die Korrossion des Bleis. R. **96**, 375

Schmach, W., Salz- und osmotische Wirkung auf den Vitamin C-Gehalt von Keimlingen. R. **97**, 241

Schmidt, H., Biologische Entphenolung von Braunkohlenschwelwasser nach dem Magdeburger P-Verfahren. R. **97**, 349

— O., Charakterisierung und Mechanismus der Krebs erzeugenden Kohlenwasserstoffe. R. **97**, 341

— W. J., Ermittelung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung. O. **96**, 135

Schmorl, K., Eiweißausbildung im Getreidekorn und ihre Bedeutung für die Müllerei. R. **96**, 378

Schneider, F., und E. Graef, Die Peptidasen. R. **97**, 119, 120

Schoen, A. L., s. C. E. Hall

Schopfer, W., Zellphysiologische Untersuchungen über das Thiochrom. R. **97**, 343

Schramm, G., Enzymatische Abspaltung der Nukleinsäure aus dem Tabakmosaikvirus. R. **96**, 116

— Die luftgetriebene Ultrazentrifuge. S. R. **97**, 106

Schröder, G., Öltrocknung und Trocknungsstoffe. R. **96**, 118

Schuberth, H., Sauton-Tuberkulin und seine Reinigung. R. **96**, 112

Schurecht, H. G., und H. J. Sephton, Verwendung metallischen Aluminiums in der keramischen Industrie. R. **96**, 376

Schwab, G.-M., und B. Karkalos, Leitfähigkeit adsorbierender Kohle. R. **97**, 115

— G. U., und E. Schwab, Sichtbarmachung einer Gitterumklappung. R. **97**, 117

Schwarz, G., Photographisches Silber-Gelatine-Papier als Reagens bei der Tüpfelanalyse. R. **96**, 117

— H., und H. A. Wannow, Einfluß des Polymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern. O. **97**, 193

— R., und P. W. Schenk, Chemisches Praktikum für Mediziner. B. **96**, 384

Schwarzenbach, G., Allgemeine und anorganische Chemie. B. **96**, 382

Schwerdtner, H., s. W. Kling

Scott, N. D., und J. F. Walker, Polymere der Dihydronaphthaline. R. **96**, 119

Sebba, F., und H. V. A. Briscol, Verdampfung von Wasser durch einmolekulare Schichten. R. **96**, 108

Sephton, H. J., s. H. G. Schurecht

Sheppard, S. E., R. C. Houck und C. Dittmar, Struktur von Solen und Gelen der Gelatine. R. **96**, 368

— R. H. Lambert und R. D. Walker, Optische Sensibilisierung der Silberhalogenide durch Farbstoffe. R. **96**, 117

— W. Vanselow und G. P. Happ, Photovoltazellen mit Silber-Bromsilberelektroden. R. **96**, 117

Shipp, J. H., Oberflächenwirksame Chemikalien, ihr Verhalten und ihre praktische Anwendung. R. **96**, 377

Shute, R. L., Verfahren zum Brikettieren des Glasgemengsels. R. **96**, 370

Simon, A., Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe. O. **96**, 169; **97**, 256

Sinkel, F., s. U. Hofmann

Sisido, K., und K. Syunzirô, Kunststoffe: Niederpolymerisate und Endgruppen des Kondensates von Benzol mit Äthylendichlorid. R. **97**, 351

Skljarenko, S. J., und M. K. Baranajew, Einfluß von Filmen oberflächenaktiver Substanzen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Lösungen. R. **96**, 108

Smirnowa, W. A., s. W. L. Ryschkow

Smith, E. L., Die Chlorophyll-Protein-Verbindung des grünen Blattes. R. **97**, 342

— Wirkung von Natriumdodezylsulfat auf die Chlorophyll-Protein-Verbindung des Spinatblattes. R. **97**, 342

— und E. G. Pickels, Wirkung von Netzmitteln auf die Chlorophyll-Protein-Komponente des Spinats, untersucht mit der Ultrazentrifuge. R. **97**, 342

— W. F., s. A. P. H. Trivelli

Šmuk, A., und A. Guseva, Polyploidieauslösende Wirkung von Methoxylderivaten des Benzols und Naphthalins bei Pflanzen. R. **97**, 345

— — Veränderung der Wirksamkeit polyploidieauslösender Stoffe durch Hydrierung. R. **97**, 345

Sobotka, H., und E. Bloch, Monomolekulare Schichten von Saccharase. R. **97**, 239

Söllner, K., D. Abrams und Ch. W. Carr, Struktur von Kollodiummembranen und ihr elektrisches Verhalten. R. **96**, 111

Sookne, A. M., s. J. Beek

Souci, S. W., und F. Geis, Wirkung von Hydroxylionen auf das chemische Verhalten der Huminsäuren. R. **96**, 114

Spandau, H., und W. Groß, Molekulargewichtsbestimmung organischer Stoffe durch Dialyse. R. **96**, 370

Sponsler, O. M., J. D. Bath und J. W. Ellis, Bindung des Wassers an Gelatine auf Grund der Molekülstruktur. R. **96**, 110

Stamm, A. J., und M. A. Millett, Innere Oberfläche von Zellulosestoffen. R. **97**, 238

Stanley, W. M., s. M. L. Anson

Stapel, H., s. O. Amsel

Staudinger, H., und F. Zapf, Makromolekular-Verbindungen: Glykogenxanthogenat. R. **96**, 110

Stauff, J., Struktur von Seifensolen. O. **96**, 244

Steiner, L. A., s. E. Erdheim

Steinke, L., s. W. Scheele

Steurer, E., Einfluß von Assoziation und Solvatation beim Aufbau von Zelluloselösungen. O. **96**, 333

Stewart, G. W., D. O. Holland und L. M. Reynolds, Orientierung flüssiger Kristalle durch Wärmeleitung. R. **96**, 368

Strong, J., und B. Dibble, Untersuchungen an dünnen, auf Glas aufgedampften Silberschichten. R. **96**, 108

Strugger, S., Kultur von Didymium nigripes aus Myxamöben mit vitalgefärbtem Plasma und Zellkernen. R. **97**, 344

Stuart, H. A., Die molekulare Struktur von Flüssigkeiten. O. **96**, 149

— Bestimmung der Größe und Form sowie der Anisotropie submikroskopischer Teilchen (Kolloiden und Makromolekülen) mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung. O. **96**, 161

Syunzirô, K., s. K. Sisido

Takei, M., s. H. Erbring

Takeuti, T., Theorie der Kapillaroskopie. R. **96**, 371

Taniguchi, M., Die Lösungskurven der hochmolekularen Verbindungen. R. **97**, 351

Teodoresco, E. C., und E. Angelescu, Entstehung und Umkehr gewisser Oberflächenstrukturen von Algen-Zoosporen. O. **97**, 216

Theis, E. R., und E. F. Ottens, Aldehyd-Gerbung. R. **97**, 348

Thorell, B., s. T. Caspersson

Tiel, N. van, Adsorption von Metallen an Golgi-Körpern. R. **97**, 241

Tölle, W., s. P. Leusden

Trappe, W., Trennung biologischer Farbstoffe aus ihren natürlichen Gemischen durch Anwendung von Adsorptionssäulen. R. **97**, 115

Treer, R., s. P. H. Hermans

Trelvar, L. R. G., Kristallisations-Erscheinungen in Roh-Kautschuk. R. **97**, 348
Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith, Wirkung der Korngröße auf die Schlußbehandlung der photographischen Emulsionen. R. **96**, 117
Troger, H., s. E. Mayer-Pitsch
Tschugunova, O. K., s. L. W. Raduschkewitsch
Turnbull, J. C., s. L. G. Ghering
Tuxhorn, H., s. H. Wolf

Ueberreiter, K., Zellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur. R. **97**, 352
Ujsághy, P., Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung aller Eiweißfraktionen und des Gesamteiweißgehaltes im normalen und pathologischen Liquor. R. **97**, 116
Ullrich, H., Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen. O. **96**, 348
— und A. Mäde, Ursachen der Frostresistenz. R. **97**, 344
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Viskosität und Molekulargewicht. O. **97**, 53

Vahramian, A. T., Passivierung von Silber während der elektrischen Abscheidung. R. **97**, 347
Vanselow, W., s. S. E. Sheppard

Wachholtz, F., Bestimmung der Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten. N. **97**, 255
Wada, A., s. J. Sawai
Waeser, B., Betriebseignung von Mahlanlagen. R. **96**, 379
Walkenhorst, W., Physikalische Eigenschaften von im Vakuum aufgedampften Aluminiumschichten. R. **96**, 108
Walker, J. F., s. N. D. Scott
Wallner, L., s. E. Franz
Walter, E., Die fettlosen Waschmittel, Untersuchung und Beurteilung. R. **96**, 378
— K., Polarisation im Nebel um FU Orionis. R. **97**, 241
Walton, J. H., s. E. C. Larsen
Wannow, H. A., s. H. Schwarz
Wardle, K., Zunehmender Gebrauch von Harnstoff in der Textilindustrie. R. **96**, 370
Wassink, E. C., s. E. Katz
Weber, H. H., Elastische Nachwirkungen am Muskel und kinetische Elastizität. O. **96**, 269
— s. a. M. v. Ardenne
Wefelscheid, H., Neue Untersuchungsverfahren für konsistente Fette. R. **96**, 377
Weidenhagen, R., s. F. F. Nord
Weidinger, A., Strukturchemische Untersuchungen auf dem Eiweißgebiet. R. **96**, 109
— und H. Pelser, Mechanismus der Wasseradsorption in Gelatinegel. R. **96**, 110
Weiland, P., Bakterizide Wirkung von Mesentericusfiltraten gegenüber Diphtheriebazillen. R. **97**, 342
Weineck, E., Protein-Lipoid-Symplexnatur des Hühnerpestvirus. R. **96**, 373
— Einfluß hydrolysierender Fermente auf Viruskörper (Hühnerpest- und Vakzinevirus). R. **97**, 341
— Reaktionsfähigkeit des Hühnerpestvirus nach quantitativ abgestufter Absättigung der Erythrozyten. R. **96**, 373
Weitnauer, H., W. Grüning und E. Wöhlisch, Blutgerinnung und Kochsalzkonzentration. R. **97**, 119
Weitz, E., Farbänderung und katalytische Wirkung als Folgen der bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen eintretenden Polarisation. R. **96**, 369
Went, I. I., Adsorption an massiven Metalloberflächen und ihre Messung mittels des Kontakt-Widerstandes. R. **96**, 367
Wergin, W., Aufbau pflanzlicher Zellwände: Polarisationsoptische Untersuchungen am Beginn der Ontogenese der Baumwollhaare. R. **97**, 344
Werner, E., Phosphatverfahren und Anwendung. R. **97**, 347
West, C. D., s. A. B. Lamb
Wicke, E., und R. Kallenbach, Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen. O. **97**, 135
Wigren, N., s. P. Nylén
Wildt, R., Möglichkeit des Vorhandenseins von Formaldehyd in der Atmosphäre der Venus. R. **97**, 341
Wilman, H., Struktur und Orientierung von Silberhalogeniden. R. **96**, 108
Wittka, F., Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. B. **97**, 354
Wöhlisch, E., Morphologie und Mechanik der Muskelfaser. O. **96**, 261
Wolf, H., Transparente Schutzschichten für Aluminium und seine Legierungen auf chemischem Wege. R. **96**, 375
— und H. Tuxhorn, Silikofluorid als inhibitorisch wirkender Zusatz zu Aluminium angreifenden Lösungen. R. **96**, 375
— L., Theoretische Chemie. B. **96**, 381
Wollman, E., und E. Wollman, Wärmeempfindlichkeit und Größe der Bakteriophagen. R. **97**, 118
Wolpers, C., Feinstruktur der Erythrozytenmembran. R. **96**, 372
Wright, H. L., Kerne aus Meersalz. R. **96**, 113

Yano, T., Wirkung der Gelatine in Silberhaloid-Emulsionen. R. **97**, 348

Zahn, H., und J. Kramer, Amorphe Metallmodifikationen. R. **96**, 376
Zapf, F., s. H. Staudinger
Zeidler, G., und P. Meyer, Erniedrigung des Flammpunktes brennbarer Lösungsmittel durch Methylenchlorid. R. **97**, 349
Ziegelmayer, W., Rohstoff-Fragen der deutschen Volkswirtschaft. B. **97**, 122

Ziegenspeck, H., Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen. O. **97**, 201
— Dichroskopie und Metachroskopie. Dichroismus und Metachroismus besonders substantiv gefärbter Pflanzenmembranen als ein Hilfsmittel zur Erforschung der physikalisch-chemischen Beschaffenheit derselben. R. **97**, 343
Ziegenspeck, H., Bau der Spaltöffnungen. R. **97**, 345
Zinnitz, F., Beeinflussung der Cholisterinase des Blutserums durch Cholesterin. R. **97**, 118
Zweiling, G., Vorschriften zur Abwehr der Silikosegefahr. R. **97**, 347

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 96 und 97

(1941)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**96** oder **97**) an, die zweite die Seitenzahl.

Achat, seine relative Korrosionshärte und die einiger anderer Mineralien, Eppler. R. **96**, 114
Adsorption an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten, Gibly u. a. R. **96**, 368
— an massiven Metalloberflächen und ihre Messung mittels des Kontaktwiderstandes, Went. R. **96**, 367
— beeinflußt durch die Photoaktivierung fester Körner, Hedwall u. a. R. **96**, 108
— des Radiums an Bleisulfat, Chlopin. R. **96**, 107
— Die Kräfte zwischen neutralen Molekülen und Metalloberflächen, Margenau u. a. R. **97**, 238
— von Azetylen an ein selektives Adsorbens, Bresler. R. **97**, 339
— von Metallen an Golgi-Körpern, Tiel. R. **97**, 241
— von Oxybenzolen an Bleicherden, Bielenberg und Goldhahn. O. **97**, 151
— von Stickoxyd durch pseudomorphe Körper, Lamb u. a. R. **96**, 107
— s. a. Farbstoffadsorption
Adsorptions- und Fällungsvorgänge, radioaktiv untersucht, Fajans. R. **97**, 340
Aerosole, Einfluß von Dämpfen einiger organischer Substanzen auf ihre Koagulationsgeschwindigkeit, Raduschkewitsch u. a. R. **96**, 374
— neue Arbeiten 1939—1940, Meyer. S. R. **96**, 358
Agar, ist es in der bakteriologischen Nährbodentechnik durch Kieselsäuregallerte ersetzbar? Clauberg. R. **96**, 112
Aktive Stoffe, ihre Verwendung zur Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge, Krczil. P. B. **97**, 122, 248
Aktivierung des $AlCl_3$ durch den katalytischen Einfluß von Chloriden der Elemente der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems, Ott. R. **97**, 340
Albumin s. Eialbumin
Aldehyd-Gerbung, Theis u. a. R. **97**, 348
Algen-Zoosporen, Entstehung und Umkehr gewisser Oberflächenstrukturen, Teodoresco und Angelescu. O. **97**, 216
Aliphatische Verbindungen, Substitutionen, Nelles. R. **97**, 240
Alkalihalogenidkristalle, verfärbte, ihre Entfärbung, Kurzke u. a. R. **96**, 113
Alkohol s. Äthylalkohol
Alpha-Strahlen, ihre Wirkung auf die Pflanzenzelle, Biebl. R. **97**, 241
Altern, Lehotzky. R. **97**, 346
Alterungseffekt bei Hühnereiweiß, v. Hahn. O. **96**, 353
Aluminiumgel-Träger, ihr Verhalten bei der Hydrogenierung von Kreosot, Abe. R. **96**, 110
Aluminium, Einfluß von Halogenen in Elektrolyten auf seine elektrolytische Ventilwirkung, Herrmann u. a. R. **96**, 376
— in der keramischen Industrie, Schurecht u. a. **96**, 376
— Silikofluorid als inhibitorisch wirksamer Zusatz zu Al angreifenden Lösungen, Wolf u. a. R. **96**, 375
— Transparente Schutzschichten auf Al und seinen Legierungen auf chemischem Wege, Wolf. R. **96**, 375
Aluminiumanoden von Elektrolytkondensatoren, Mechanismus der Oxydschichtbildung, Herrmann. R. **96**, 376
Aluminiumchlorid, seine Aktivierung durch den katalytischen Einfluß von Chloriden der Elemente der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems, Ott. R. **97**, 340
Aluminiumoxydschichten, elektrolytisch erzeugt und getempert, ihre Untersuchung mittels Elektroneninterferenzen und im Übermikroskop, Haß und Kehler. O. **97**, 27

Aluminiumschichten, aufgedampft im Vakuum, physikalische Eigenschaften, Walkenhorst. R. **96**, 108

Aluminiumschwarz, seine Kristallform, Milligan u. a. R. **96**, 374

Amide s. Superpolyamide

Anaerobier, Gelatine zur Förderung ihres Wachstums, Leusden. R. **96**, 373

Analyse s. Mikrogewichtsanalyse

Anatomie, protoplasmatische: Salzresistenz der Epidermiszellen des Blattes von Pisum sativum, Reuter. R. **97**, 241

Anorganische Verbindungen, Richtsätze für ihre Benennung, Jorissen u. a. B. **97**, 246

Anstrich. Vorbehandlung feuerverzinkter Gegenstände für das Anstreichen, Bablik. R. **97**, 347

Anstrichfilme, ihre Wärmeausdehnung, König. R. **97**, 351

Antigene und Krebs, Micheel. R. **96**, 372

Apotheke s. Lehrapotheke

Assimilate, Gesichertes und Problematisches in ihrer Wanderung, Huber. R. **97**, 344

Assimilation, Atmung und Plastidenfarbstoffe in verschiedenfarbigem Licht aufgezogener Fontinalis-Pflanzen, Bode. R. **97**, 346

Astronomie. Möglichkeit des Vorhandenseins von Formaldehyd in der Atmosphäre der Venus, Wildt. R. **97**, 341

— Polarisation im Nebel um FU Orionis, Walter. R. **97**, 341

Äthylalkohol, unterkühlter und glasiger, seine molekulare Struktur, Kast u. a. R. **96**, 109

Atmosphäre, Bildung von unterkühlten Wassertropfen und Eiskristallen, Krastanow. R. **96**, 113

— der Venus, Möglichkeit des Vorhandenseins von Formaldehyd, Wildt. R. **97**, 341

Atmung. Anionenatmung und Bluten, Lundegårdh. R. **97**, 344

Atom zum Micel, Ruyssen. B. **96**, 384

Atomgewichts-Tabelle, internationale. B. **97**, 247

Ätzmittel, neuere, für Eisen und Stahl, Pusch. R. **96**, 375

Aufladungen, elektrostatische, Entstehung, Beseitigung und Gefährlichkeit, Nitka. R. **97**, 244

Azetylen, seine Adsorption an ein selektives Adsorbens, Besler. R. **97**, 339

Azetylzellulose, Assoziation und Solvatation nach dielektrischen Messungen, Erbring und Takei. O. **96**, 336

Bacillus vulgaris, Auskeimung seiner Sporen nach vorheriger Abbildung im 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne u. a. R. **97**, 349

Bakterien, ihre Kernverhältnisse, Neumann. R. **96**, 374

— s. a. Milchsäurebakterien

Bakterienfiltration, Knöll. R. **97**, 340

Bakterienproteasen, Maschmann. R. **97**, 118

Bakteriologische Nährbodentechnik, ist Agar durch Kieselsäuregallerte ersetzbar? Clauberg. R. **96**, 112

Bakteriophage Lyse, ein dabei auftretendes neues Formelement, Ruska. R. **97**, 341

Bakteriophagen, Wärmeempfindlichkeit und Größe, Wollmann u. a. R. **97**, 118

Bakterizide Wirkung von Mesentericusfiltraten gegenüber Diphtheriebazillen, Weiland. R. **97**, 342

Bariumsulfat, seine Kristallisationsgeschwindigkeit unter Einfluß hydrophiler Kolloide, Ruyssen u. a. R. **96**, 368

Baumwollhaare, polarisationsoptische Untersuchungen am Beginn der Ontogenese, Wergin. R. **97**, 344

Benzol und Naphthalin, polyploidieauslösende Wirkung ihrer Methoxylderivate bei Pflanzen, Šmuk u. a. R. **97**, 345

— s. a. Oxybenzole

Biologisch aktives Material, neues Verfahren zur Untersuchung seiner Diffusion, Bourdillon. R. **96**, 112

Bitumenemulsionen, Herstellung und Eigenschaften, Nüssel. R. **97**, 348

— ihre Haftfestigkeit, Kleinert. R. **96**, 118

Blatt, grünes, seine Chlorophyll-Protein-Verbindung, Smith. R. **97**, 342

— s. a. Spinatblatt

Blätter, Ursachen der Frostresistenz, Ullrich. R. **97**, 344

Blei, Bedeutung der Schutzschichtbildung für seine Korrosion, Schikorr. R. **96**, 375

Bleicherden als Adsorptionsmittel für Oxybenzole, Bielenberg und Goldzahn. O. **97**, 151

— Einfluß ihrer Bleichkraft auf die Viskosität gebleichter Mineralöle, Erdheim u. a. R. **96**, 378

Bleichtone und Bleicherden, ihre Reaktion mit Sudanrot, Erdheim. R. **97**, 115

Blut, Absorption, Verteilung und Verbleiben von Kongorot, Richardson. R. **97**, 240

— Austritt des Kaliums aus den Erythrozyten als zeitlich begrenzender Faktor für die Verwendbarkeit des Konservenblutes, Fischer. R. **96**, 374

— Druckabhängigkeit seiner Viskositätswerte und ihre Ursache, Frimberger. R. **96**, 115

— Einfluß der intravenösen Zufuhr großer Mengen Serumeiweißes auf Eiweiß und kolloidosmotischen Druck des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen, Koseki. R. **96**, 116

— konserviertes, tierexperimentelle Untersuchungen über seinen biologischen Wert, Reißmann u. a. R. **97**, 342

— praktische Lösung für seinen Ersatz, Leggenhagen. R. **96**, 372

— seine Entwässerung, Amberg u. a. R. **97**, 340

— Veränderung seines Wassergehaltes bei Blutverlust bzw. Infusion kolloider Lösungen. R. **96**, 373

Blutbahn. Übergang von Prontosil und einigen anderen Farbstoffen aus der Blutbahn in Pleuraergüsse und in umgekehrter Richtung, Bauer. O. **96**, 373

Bluten und Anionenatmung, Lundegårdh. R. **97**, 344

Blutgerinnung und Kochsalzkonzentration, Weitnauer u. a. R. **97**, 119
— und Retraktion unter Einfluß der Hämolyse. Haubrich. R. **97**, 118
— unter Einfluß der Erdalkalisalze, Niklas. R. **97**, 118
Blutkörperchen, rote, menschliche, elektrophoretische Untersuchungen, Furchgott u. a. R. **96**, 116
Blutkuchen, seine Retraktion in Paraffin- und Glasgefäßen, Haubrich. R. **97**, 117
Blutsenkung, ihre Verwendbarkeit in Wissenschaft und Praxis, Frimberger. R. **96**, 111
Blutserum, Beeinflussung der Cholinesterase durch Cholesterin, Zinnitz. R. **97**, 118
Boden. Bedeutung des Regenwaldes der Elfenbeinküste beim Auffangen atmosphärischer Staubwolken und Neubildung von Tonkolloiden des Bodens, Scaëtta. R. **96**, 113
— Bestimmung der Sorptionskapazität der organischen Substanz, Scheffer u. a. R. **97**, 116
— Bindung der Kationen und Bestimmung der Sorptionsträger, Schachtschabel. R. **97**, 116
— Verhalten radioaktiven Phosphors in Lösungen und Böden, Ballard u. a. R. **97**, 240
Bodenstruktur, Einfluß von Bodenquellung und Kolloidschrumpfung, Czeratzki. R. **96**, 371
Botanik, Richter. B. **97**, 356
Braunkohlenschwelwasser, seine biologische Entphenolung nach dem Magdeburger P-Verfahren, Schmidt. R. **97**, 349
Bronchopneumonie, eine neue Viruskrankheit der Maus, Gönnert. R. **96**, 373
Brot. Grundsätzliche Fragen der Sauerteigführung, Lemmerzahl. R. **96**, 379
Buna als Werkstoff im Maschinenbau, Roelig. R. **96**, 377

Chemie, allgemeine und anorganische, Schwarzenbach. B. **96**, 382
— anorganische. Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen, Jorissen u. a. B. **97**, 246
— klinische, und Mikroskopie, Hallmann. B. **97**, 356
— organische, Methoden, Houben. B. **97**, 246
— organische, präparative: Substitutionen an aliphatischen Verbindungen, Nelles. R. **97**, 240
— organische, theoretische Grundlagen, Hückel. B. **96**, 382
— theoretische, Wolf. B. **96**, 381
Chemische Fachzeitschrift, deutsche, ihre Entwicklung, Harff. B. **97**, 245
Chloroform, sein Einfluß auf Serumkolloide als Grundlage einer Serumreaktion, Knüchel. R. **97**, 117
Chlorophyllpigmente, ihre infraroten Absorptionsspektren in lebenden Zellen und in Zuständen außerhalb der Zellen, Katz u. a. R. **96**, 372
Chlorophyll-Protein-Verbindung des grünen Blattes, Smith. R. **97**, 342
— — des Spinatblattes unter Wirkung von Natriumdodezylsulfat, Smith. R. **97**, 342
Cholesterin, Einfluß auf die Cholesterinase des Blutserums, Zinnitz. R. **97**, 118
Cholinesterase und Methylenblau, Rentz. R. **96**, 115
Chromomenaten, ihr Verhalten bei der Mitose, Kurada u. a. R. **97**, 342
Cytoplasma, undifferenziertes, experimentelle und thanatologische Beeinflussung seiner leptonischen Struktur, Pfeiffer. R. **97**, 345

Darmepithelzellen in Rana fusca, ihre Durchlässigkeit, Gordon u. a. R. **97**, 346
Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Kapillaren aus Azetylzellulose, Fricke u. a. R. **95**, 240
Dehnung isotroper Zellulosefäden, röntgenspektrographische Verfolgung des Orientierungsvorganges, Hermans, Kratky und Treer. O. **96**, 30
— von Zellulosefäden, quantitative Methoden zur Bestimmung des Orientierungsgrades, Grenzen und gegenseitige Beziehungen, Hermans. O. **97**, 223
Dehnungs- und Quellungsgrad bei Hydratzellulose und der Verlauf der Orientierung, Hermans. O. **96**, 38
Depolarisation, longitudinale, des Lichtes in Suspensionen kristalliner und kolloider Teilchen, Procopiu. O. **97**, 1
Desinfektionsmittel, neues Gerät zu ihrer Prüfung, Kramer. R. **97**, 340
Dialyse zur Molekulargewichtsbestimmung organischer Stoffe, Spandau u. a. R. **96**, 370
Diffusion, ihre Abhängigkeit von der Korngröße, Hertzrücken u. a. R. **96**, 116
— und Sedimentation, schichtweise, von Jodgelatinegel, Buchholcz. O. **96**, 72
— von Wasserstoff durch Eisen in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit und ihre Beziehung zur Katalyse, Betz. R. **96**, 368
— s. a. Oberflächendiffusion
Diphtheriebazillen unter der bakteriziden Wirkung von Mesentericusfiltraten, Weiland. R. **97**, 342
Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. **96**, 19; **97**, 300
Doppelbrechung, s. a. Strömungsdoppelbrechung
Drucklyosorption, Höppler. O. **97**, 61

Eialbumin, seine Sulfhydrilgruppen in verschiedenen denaturierenden Mitteln, Mirsky. R. **97**, 342
— Sulfhydrilgruppen in ihren Filmen, Mirsky. R. **97**, 340
— -lösungen, ihr osmotischer Druck, Bull. R. **96**, 109
Eis, seine Plastizität, Höppler. O. **97**, 154
Eisen. Interkristalline Korrosion des Flußeisens, ihre Erforschung und Bekämpfung, Houdremont u. a. R. **97**, 121
— -Nickel-Kupfer-Legierungen, übersättigte, anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften bei ihrem Zerfall, Müller. O. **96**, 11

Eisen. Rosten und Korrosionspassivität, Müller. R. **96**, 375

— und Stahl, neuere Ätzmittel, Pusch. R. **96**, 375

Eiweiß s. Gewebseiweißkörper; Hühnereiweiß; Klebereiweiß; Muskeleiweiß

Eiweißaustausch zwischen Erythrozyten und Plasma, Oisi. R. **96**, 116

Eiweißfraktionen und Gesamteiweißgehalt im normalen und pathologischen Liquor, einfache Methode zur quantitativen Bestimmung, Ujsághy. R. **97**, 116

Eiweißgebiet, strukturchemische Untersuchunngen, Weidinger. R. **96**, 109

Elastizität, kinetische, und elastische Nachwirkungen am Muskel, Weber. O. **96**, 269

Elektrolytlösungen, Kortüm. B. **97**, 353

Elektroneninterferenzen und Übermikroskop zur Untersuchung elektrolytisch erzeugter und getemperter Aluminiumoxydschichten, Haß und Kehler. O. **97**, 27

Elektronenmikroskop zur Untersuchung photographischer Vorgänge, Hall u. a. R. **97**, 348

— zur Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen, v. Ardenne u. a. R. **96**, 370

Elektronenmikroskopie, Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne. O. **97**, 257

Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen, Radczewski und Richter. O. **96**, 1

Elektronenstrahlschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern, Mahl. O. **96**, 7

Elektroniederschlag von Nickel auf Kupfer unter Wirkung anorganischer Kolloide, Puri u. a. R. **97**, 243

Elektrostatische Aufladungen, Entstehung, Beseitigung und Gefährlichkeit, Nitka. R. **97**, 244

Elemente s. Spurenelemente

Emulgierung, spontane, Kling u. a. R. **96**, 110

Emulsionen hochviskoser Stoffe, ihre Viskosität als Funktion der Konzentration, Eilers. O. **97**, 313

Enzymforschung, Ergebnisse, Nord u. a. B. **96**, 383

Epidermiszellen des Blattes von Pisum sativum, ihre Salzresistenz, Reuter. R. **97**, 241

Ernährung. Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, Ziegelmayer. B. **97**, 122

Erythrozyten und Plasma, ihr Eiweißaustausch, Oisi. R. **96**, 116

Erythrozytenmembran, ihre Feinstruktur, Wolpers. R. **96**, 373

Fachzeitschrift, chemische deutsche, ihre Entwicklung, Harff. B. **97**, 245

Fäden s. Zellulosefäden

Fällungs- und Adsorptionsvorgänge, radioaktiv untersucht, Fajans. R. **97**, 340

Farbänderung und katalytische Wirkung als Folgen der Polarisation, Weitz. R. **96**, 369

Farben, technische, ihre Viskosimetrie, Beck. N. **97**, 253

Farbenlehre der Gegenwart, Grundriß, Richter. B. **96**, 382

Farblehre, chemische, Wi. Ostwald. B. **97**, 121

Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten, Heß und Gramberg. O. **97**, 87

Farbstoffe, ihre Benutzung im Holländer, Birchard. R. **96**, 376

— optisch aktive, Brode u. a. R. **97**, 348

— Umstände, die ihre selektive Sekretion durch die isolierte Froschniere beeinflussen, Höber u. a. R. **97**, 118

Färbung. Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen, Ziegenspeck. O. **97**, 201

— s. a. Vitalfärbung

Farbunterschiede beim Zinnober, Dreyer. R. **97**, 117

Faserfärbungen, Metachroismus und Dichroismus als Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen, Ziegenspeck. O. **97**, 201

Fasern, s. a. Glasfasern; Regeneratfasern

Faserpräparate, Deutung ihrer übermikroskopischen Aufnahmen, Franz, Wallner und Schiebold. O. **97**, 36

Faserstoff-Forschung, Problematisches, Löbering. R. **96**, 109

Faserstoffe. Geschaffene Nichtzellulosefaserstoffe und ihre Eigenschaften, Koch. R. **96**, 108

Feldspäte und Spodumen, Abbau und Umwandlung durch Wasser, Armstrong. R. **97**, 341

Fermentforschung, Methoden, Bamann u. a. B. **96**, 383; **97**, 247

Feste Körner, ihre Photoaktivierung und deren Wirkung auf die Adsorption, Hedwall u. a. R. **96**, 108

— Stoffe, aus der Entwicklungszeit ihrer Chemie, Schenck. R. **96**, 369

— — beim Verlauf chemischer Reaktionen: Frittungsvorgänge, Hüttig. O. **97**, 281

— Systeme, ihr disperser Bau und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. **96**, 19; **97**, 300

Festkörper mit Bauelementen kolloider Größe, ihre Feinstruktur und physikalisch-chemischen Eigenschaften, Fricke. O. **96**, 211

Fette, einfache Verfahren zur Erkennung ihres Raffinationsgrades: Oberflächenspannung und „Ringprobe", Kaufmann u. a. R. **96**, 378

— konsistente, neue Untersuchungsverfahren, Wefelscheid. R. **96**, 377

Fettgebiet, Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden, Greitemann. R. **97**, 243

Fettsäuren, höhere, ihre Gewinnung durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, Wittka. B. **97**, 354

Fettstoffe. Arbeiten der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe 1938/39: Fettbestimmung in Ölsaaten, Ölkuchen und Schroten. R. **96**, 378

— biologische, ihre Trennung aus ihren natürlichen Gemischen durch Anwendung von Adsorptionssäulen, Trappe. R. **97**, 115

Fettuntersuchung in der Lebensmittelkontrolle, Großfeld. R. **97**, 243

Filme, dünne, niedergeschlagen bei niedrigen Temperaturen, ihre elektrische Leitung und Kristallisation, Armi. R. **97**, 239

— Erzeugung zusammenhängender Schichten durch einige kryptokristalline Mineralien, Déribéré. R. **96**, 109

— Gasdurchlässigkeit organischer Polymere, Barrer. R. **96**, 368

— monomolekulare, präparative Studien, Kögl u. a. R. **97**, 238

— Monomolekulare Schichten von Saccharase, Sobotka u. a. R. **97**, 239

— oberflächenaktiver Substanzen, ihr Einfluß auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Lösungen, Skljarenko u. a. R. **96**, 108

— Reflexvermindernde aufgedampfte Fluoridschichten, Monk. R. **96**, 368

— s. a. Anstrichfilme

Filtersäckchen von bekannter Porengröße, Höra. R. **97**, 349

Filtration von Bakterien, Knöll. R. **97**, 340

Flamme, ihr Wesen, Rummel. R. **97**, 346

Flammpunkt brennbarer Lösungsmittel, seine Erniedrigung durch Methylenchlorid, Zeidler u. a. R. **97**, 349

Fluoreszenzanalyse: Fluoreszenz-Adsorptionsindikatoren, Gotô. R. **96**, 111

Fluoridschichten, aufgedampfte reflexmindernde, Monk. R. **96**, 368

Flüssigkeiten, ihre molekulare Struktur, Stuart. R. **96**, 149

Formbild und Wirkbild, Boas. R. **97**, 344

Formsande, künstliche, Diepschlag. R. **96**, 117

Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik, Hüttig. O. **97**, 281

Frostresistenz, seine Ursachen, Ullrich. R. **97**, 344

Gasdurchlässigkeit organischer Polymere, Barrer. R. **96**, 368

Gase. Technische Trocknung von Industriegasen, Boye. R. **97**, 349

Gasentladungen, elektrische, ihre Wirkung auf Oberflächenerscheinungen isolierender Flüssigkeiten, Rummel. O. **96**, 340

Gel-Sol-Gel-Umwandlung, nichtisotherme, der Mischungen von Gelatine und Methylzellulose, Heller. R. **97**, 239

Gelatine, Bindung des Wassers auf Grund der Molekülstruktur, Sponsler u. a. R. **96**, 110

— Mechanismus der Wasseradsorption in Gelatinegel, Weidinger u. a. R. **96**, 110

— Struktur ihrer Sole und Gele, Sheppard u. a. R. **96**, 368

— und Methylzellulose in Mischung, Gel-Sol-Gel-Umwandlung, Heller. R. **95**, 239

— -Wasser-System, seine dielektrischen Eigenschaften, Fricke u. a. R. **96**, 118

— zur Wachstumsförderung der Anaerobier, Leusden u. a. R. **96**, 373

— s. a. Jodgelatine

Gele, Ermittelung ihrer Grundtextur an Hand der Doppelbrechung, Schmidt. O. **96**, 135

— ihre Systematik, Manegold. O. **96**, 186

— Strukturänderungen bei ihrem Gefrieren. Ullrich. O. **96**, 348

Gelstruktur und Quellung, Hermans. O. **97**, 231

Gerbung. Anwendung der Mikroveraschung beim Chromgerbeverfahren, Roddy u. a. R. **97**, 121

— mineralische, Theorie, Küntzel. O. **97**, 99

— s. a. Aldehyd-Gerbung; Zirkongerbung

Getreidekorn, Eiweißausbildung und deren Bedeutung für die Müllerei, Schmorl. R. **96**, 378

Gewebe und Zellen, lebende, ihr kalorimetrischer Vergleich mit dem zellarmen Bindegewebe, Lepeschkin. R. **97**, 343

Gewebseiweißkörper, Einfluß des Alters und gewisser Hormone auf ihren kolloiden Zustand, Benetato u. a. R. **97**, 346

Gewitterelektrizität, erklärt durch Mikro- oder Makrophysik? Rudolph. R. **96**, 371

Glas, Änderung seiner elektrischen Leitfähigkeit durch Entglasung, Sawai u. a. R. **96**, 117

— Strukturchemie, Dietzel. R. **97**, 347

— Verkratzung durch Metalle, Ghering u. a. R. **96**, 117

Gläser, ihre Umwandlung in Montmorillonit, Hauser u. a. R. **96**, 114

— organische und anorganische, Moore. R. **96**, 117

— und glasartige Kunststoffe, untersucht durch die Raman-Spektroskopie, Simon. O. **96**, 169; **97**, 256

Glasfaser, ihre Textiltechnologie, Freytag. R. **97**, 238

Glasfasern und Glasgespinste, Herstellung und Weiterverarbeitung. R. **97**, 238

Glasgemengsel, Verfahren zu seiner Brikettierung, Shute. R. **96**, 370

Glykogenxanthogenat, Staudinger u. a. R. **96**, 110

Glyzerin, seine Austauschstoffe in der Hautpflege, Bauschinger. R. **96**, 379

Golgi-Körper und die Adsorption von Metallen, Tiel. R. **97**, 241

Gummi, synthetischer, in Wellendichtungen, Diegmann. R. **97**, 351

— s. a. Roggengummi

Haare s. Baumwollhaare

Hämolyse, ihr Einfluß auf Blutgerinnung und Retraktion, Haubrich. R. **97**, 118

Hämolytische Wirkung des Kongorots, Richardson. R. **97**, 117

Harnstoff-Formaldehyd-Verbindungen, filmbildende. Lackansätze, Eigenschaften und Haltbarkeit, Hodgins u. a. R. **96**, 119

— -Formaldehydharze und ihre technische Verwendung, Lorenz. R. **96**, 379

— in der Textilindustrie, Wardle. R. **96**, 370

— seine Wirkung auf das Aktionspotential der Netzhaut, Himmelmann. R. **97**, 117

Harz-Seifelösungen, ihre Oberflächenspannung, Pohle. R. **96**, 118

Harze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd, Scheele und Steinke. O. **97**, 176

— Phenol-Formaldehyd-Harze: Chinonmethide als Zwischenprodukte bei der Phenolharz-Härtung, Hultzsch. R. **97**, 349, 350

— s. a. Petroleumharze, Vinylharze

Haut. Einfluß einiger Narkotika auf den Blind- und Wirkwiderstand der Froschhaut und ihre Permeabilität für Elektrolyte, Gerstner. R. **96**, 116

Hautpflege. Austauschstoffe des Glyzerins, Bauschinger. R. **96**, 379

Hefe, Einfluß von Kalziumsalzen auf Bau und Lebenstätigkeit, Kondrat'jewa. R. **97**, 345

Hefewuchsstoff, seine Bildung durch Erwärmung von Zucker mit Ammonoiumhydroxyd, Hartelius u. a. R. **97**, 243

Herzdekompensation, histologisch-klinische Studien, Blumencron. R. **97**, 243

Hochmolekulare Verbindungen, ihre Lösungskurve, Taniguchi. R. **97**, 351

Holzchemie, Gegenwartsprobleme: Chemische Beziehungen zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil, Höpner. S. R. **96**, 96

Hühnereiweiß, ein Alterungseffekt, v. Hahn. O. **96**, 353

Hühnerpestvirus, seine Protein-Lipoid-Symplexnatur, Weineck. R. **96**, 373

— seine Reaktionsfähigkeit nach quantitativ abgestufter Absättigung der Erythrozyten, Weineck. R. **96**, 373

Huminsäuren, Wirkung von Hydroxylionen auf ihr chemisches Verhalten, Souci u. a. R. **96**, 114

Humusstoffe, ihre Kolloidchemie, Pallmann u. a. R. **96**, 113

Hydratzellulose, Feinbau und Deformationsmechanismus, Hermans. O. **96**, 38

— ihre Umwandlung in natürliche Zellulose, Kubo. O. **96**, 41

Hydrolyse des Natriumkaprinats, Ekwall. O. **97**, 71

Insektenhaut, ihre Permeabilität, Nigglesworth. R. **97**, 117

Isolierende Flüssigkeiten, Oberflächenerscheinungen unter Einfluß elektrischer Gasentlasungen, Rummel. O. **96**, 340

Isotope, stabile, internationale Tabelle. B. **97**, 247

Jodgelatinegel, seine schichtweise Diffusion und Sedimentation, Buchholcz. O. **96**, 72

Kälteschutzstoffe, ihre Beurteilung aus ihrer Struktur, Cammerer. R. **97**, 121

Kapillaroskopie, Theorie, Takeuti. R. **96**, 371

Katalysator aktivierte Kohle bei einigen Oxydations-Reduktionsumsetzungen, Larsen. R. **96**, 107

Katalyse, heterogene, Aktivierungsenergie, Rienäcker. R. **96**, 107

— und Diffusion von Wasserstoff durch Eisen, Betz. R. **96**, 368

Katalytische Wirkung und Farbänderung als Folgen der Polarisation, Weitz. R. **96**, 369

Kathodische Abscheidung von Metallpulver, Passer. O. **97**, 272

Kautschuk, Kristallisationserscheinungen, Trelvar. R. **97**, 348

— synthetischer, und Harze, Ausgangsstoffe, Grosse u. a. R. **96**, 119

— s. a. Buna; Gummi; Latex; Vulkanisation

Keimlinge, Salz- und osmotische Wirkung auf ihren Vitamin-C-Gehalt, Schmach. R. **97**, 241

— von Vicia faba, Ca-Mangel und Vitamin-C-Gehalt, Pfeiffer. R. **97**, 242

Keramik. Aufklärung der Prozesse der Metallkeramik und Oxydkeramik, Hüttig. O. **97**, 281

Keramische Industrie und Aluminium, Schurecht u. a. R. **96**, 376

— Massen, Einfluß von Säuren auf ihre Trockenzeit und Trockenschwindung, Haas u. a. R. **97**, 347

Keratine, ihre Zusammensetzung, Block. R. **96**, 115

Kieselsäure, ihre Reaktionsaktivierung durch Vorbehandlung mit Sauerstoff, Hedvall. R. **96**, 113

Kieselsäuresole, elektronenmikroskopisch untersucht, Radczewski und Richter. O. **96**, 1

— und Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen, Dobrowsky. O. **97**, 80

Klebereiweiß, Pietz. R. **97**, 244

Knochenbruchheilung, normale und gestörte, Block. B. **97**, 247

Kohle, adsorbierende, ihre Leitfähigkeit, Schwab u. a. R. **97**, 115

— aktive, Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd, Wicke und Kallenbach. O. **97**, 135

— aktivierte, als Katalysator einiger Oxydations-Reduktionsumsetzungen, Larsen u. a. R. **96**, 107

Kohlendioxyd, seine Oberflächendiffusion in aktiven Kohlen, Wicke und Kallenbach. O. **97**, 135

Kohlensäureanhydrase, Keilin. R. **96**, 115

Kohlenstoff, fein kristalliner, Struktur seiner Kolloide, Hofmann, Ragoß und Sinkel. O. **96**, 231

Kohlenwasserstofföle, ihre molekulare Oberflächenenergie, Freund. R. **97**, 243

Kollagen, seine Elektrophorese, Beek u. a. R. **96**, 110

Kollagenfaser, ihre Struktur, Küntzel. O. **96**, 273

Kollodiummembranen, Struktur und elektrisches Verhalten, Söllner u. a. R. **97**, 111

Kolloid-Gesellschaft. Bericht über die Arbeitstagung (XIII. Versammlung) am 20. und 21. Juni 1941 in Dresden. Thema: Struktur kolloider Systeme. O. **96**, 121

Kolloide, anorganische, ihre Wirkung auf den Elektro-Niederschlag von Nickel auf Kupfer, Puri u. a. R. **97**, 243

— hydrophile, ihre Viskosität und Struktur, Rossi. O. **97**, 129, 304

Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas, Frey. R. **97**, 239

Kongorot, Absorption, Verteilung und Verbleiben im Blut, Richardson. R. **97**, 240

— Giftigkeit und Systemwirkungen, Richardson. R. **97**, 117

— hämolytische Wirkung, Richardson. R. **97**, 117

Korkaustauschstoffe für Kälteschutz, Cammerer. R. **97**, 121

Korrosion, interkristalline, des Flußeisens, ihre Erforschung und Bekämpfung, Houdremont u. a. R. **97**, 121

— Verschiedene Arten von Löslichkeitslokalelementen, Erbnaher. R. **97**, 121

Korrosionshärte von Achat, Korund und einigen anderen Mineralien. Eppler. R. **96**, 114

Korrosionsschutz durch Inkromieren, Becker u. a. R. **96**, 117.

— für dünne Metallschichten, Ehrenberg. R. **96**, 108

Korund, synthetischer, seine relative mechanische Korrosionshärte und die einiger anderer Mineralien, Eppler. R. **96**, 114

Krebs und Antigene, Micheel. R. **96**, 372

Krebserzeugende Kohlenwasserstoffe, Charakterisierung und Mechanismus, Schmidt. R. **97**, 341

Kreosot, Verhalten der Aluminiumgelträger bei seiner Hydrogenierung, Abe. R. **96**, 110

Kristalle, flüssige, ihre Orientierung durch Wärmeleitung, Stewart u. a. R. **96**, 368

— ihre Röntgenanalysierung, Bijvoet u. a. B. **96**, 120

— Sichtbarmachung einer Gitterumklappung, Schwab u. a. R. **97**, 117

— verfärbte, von Alkalihalogenid, ihre Entfärbung, Kurzke u. a. R. **96**, 113

— Zusammenhang zwischen Verfestigung und Gitterverbiegungen, Kochendörfer. R. **97**, 347

— s. a. Rekristallisation

Kristallisationsgeschwindigkeit von Bariumsulfat unter Einfluß hydrophiler Kolloide, Ruyssen u. a. R. **96**, 368

Kristallwachstum, Grenzen der Kossel'schen Theorie, Balarew. O. **96**, 23

Kunstharze, ihre Bildung aus Schiff'schen Basen: Harze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd, Scheele und Steinke. O. **97**, 176

— vom Phenol-Formaldehydtyp, ihre Ultraviolett-Absorption, Mayer-Pitsch u. a. R. **96**, 379

Kunststoffe aus Sulfitablauge, Richtzenhain. R. **97**, 349

— Die Reaktionen von Maleinsäureanhydrid mit Abietinsäure und mit Kolophonium, Hovey u. a. R. **96**, 119

— Filmbildende Harnstoff-Formaldehyd-Verbindundungen. Lackansätze, Eigenschaften und Haltbarkeit, Hodgins u. a. R. **96**, 119

— für Kälteschutz, Cammerer. R. **97**, 121

— glasartige, und Gläser und die Raman-Spektroskopie, Simon. O. **96**, 169; **97**, 256

— Harnstoff-Formaldehydharze und ihre technische Verwendung, Lorenz. R. **96**, 379

— Kopolymerisation von Malein-Polyestern, Rust. R. **96**, 119

— Niederpolymerisate und Endgruppen des Kondensats von Benzol mit Äthylendichlorid, Sisido u. a. R. **97**, 351

— Polymerisation in einem Fällungsmittel, Jenckel. R. **97**, 349

— Prüfeinrichtung für ihre Wärmeleitzahl, Koch. R. **97**, 351

— warmbildsame, Eigenschaften, Buchmann. R. **97**, 351

— s. a. Hochmolekulare, Polymere

Kupfersulfat-Natriumsilikat-Reaktion, Anderson u. a. R. **96**, 109

Lacke s. Nitrozelluloselacke

Larve von Corethra, Ausgleich einer künstlichen Gewichtsvermehrung, v. Frankenberg. R. **97**, 343

Latex, Verhältnis zwischen seiner Güte und seiner chemischen Zusammensetzung, Martin. R. **97**, 348

Lava. Glaslava von Lipari, Bernauer. R. **97**, 117

Leder. Prüfung der Wasserdichtigkeit von Oberledern, Otto. R. **97**, 121

Legierungen von Fe-Ni-Cu, übersättigte, anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften bei ihrem Zerfall, Müller. O. **96**, 11

Lehrapotheke, Richter. B. **97**, 356

Licht, seine Wirkung auf die EMK von Valonia ventricosa, Marsh. R. **97**, 343

Lignin, Erbring und Peter. O. **96**, 47

— und Kohlehydratanteil im Holzkörper, chemische Beziehungen, Höpner. S. R. **96**, 96

Lyosorption, s. Drucklyosorption

Lyotrope Reihen, Heymann u. a. R. **97**, 239

Mahlanlagen, ihre Betriebseignung, Waeser. R. **96**, 379

Makromolekulare Stoffe, Eigenschaften bedingt durch molekulare Ordnungszustände (Zu der gleichnamigen Arbeit von F. H. Müller), Meyer. O. **97**, 105

— Verbindungen: Glykogenxanthogenat, Staudinger u. a. R. **96**, 110

Malein-Polyester, ihre Kopolymerisation, Rust. R. **96**, 119

Maleinsäureanhydrid, seine Reaktionen mit Abietinsäure und mit Kolophonium, Hovey u. a. R. R. **96**, 119

Mediziner, chemisches Praktikum, Schwarz u. a., Bode u. a. B. **96**, 384

Meersalzkerne, Wright. R. **96**, 113

Membranen s. Pflanzenmembranen

Metall. Anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften beim heterogenen Zerfall übersättigter Fe-Ni-Cu-Legierungen, Müller. O. **96**, 11

Metalle. Strukturbeziehungen zwischen Salzen und amorphen Hydroxyden 3-wertiger Metalle, Kohlschütter. O. **96**, 237

— Wirkung anorganischer Kolloide auf den Elektro-Niederschlag von Nickel auf Kupfer, Puri u. a. R. **97**, 243

Metallmodifikationen, amorphe, Zahn u. a. R. **96**, 376

Metalloberflächen, massive, Adsorption und deren Messung mittels des Kontakt-Widerstandes. R. **96**, 367

Metalloxyd-Rauche, ihre Untersuchung mit dem Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne u. a. O. **96**, 370

Metallpulver, seine kathodische Abscheidung, Passer. O. **97**, 272

Metallschichten, dünne, ihre Schützung gegen Korrosion, Ehrenberg. R. **96**, 108

Metallurgie. Phosphatverfahren und ihre derzeitige Anwendung, Werner. R. **97**, 347

Methylenblau und Cholinesterase, Rentz. R. **96**, 115

Mikrogewichtsanalyse, anorganische, Hecht u. a. B. **97**, 355

Mikroskop s. Übermikroskop

Mikroskopie. Aufgaben und Ergebnisse der Zentrifugenmikroskopie, Pfeiffer. R. **97**, 344

— und klinische Chemie, Hallmann. B. **97**, 356

— s. a. Elektronenmikroskopie, Übermikroskopie

Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen, Hofmeister. R. **97**, 343

Milchsäurebakterien, ihre Aktivität im Zusammenhang mit der Adsorption, Oksent'jan. R. **97**, 345

Mineralien, Bildung des Willemits, Jander u. a. R. **96**, 114

— Korrosion von Achat und Korund, Eppler. R. **96**, 114

— kryptokristalline, Erzeugung zusammenhängender Schichten, Déribéré. R. **96**, 109

Mineralien, Umwandlung von Gläsern in Montmorillonit, Hauser u. a. R. **96**, 114

— Wasserbindung, Bader. R. **96**, 114

Mineralöle, gebleichte, Einfluß der Bleichkraft von Bleicherden auf ihre Viskosität, Erdheim u. a. R. **96**, 378

Molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen (Zu der gleichnamigen Arbeit von G. H. Müller), Meyer. O. **97**, 105

Molekulargewicht und Viskosität, Umstätter. O. **97**, 53

Molekulargewichtsbestimmung organischer Stoffe durch Dialyse, Spandau u. a. R. **96**, 371

Molekularstruktur des Myosins, untersucht durch Röntgenstrahlen, Astbury u. a. R. **97**, 115

Moleküle, Energiefortleitung und deren Bedeutung in der Biologie, Scheibe. R. **96**, 111

— eines hochmolekularen Stoffes, Untersuchung ihrer Beweglichkeit durch Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol, Jenckel und Nagel. O. **97**, 37

— neutrale, und Metalloberflächen, Kräfte zwischen ihnen, Margenau u. a. R. **97**, 238

Montmorillonit, seine Entstehung aus Gläsern, Hauser u. a. R. **96**, 114

Müllerei, Eiweißausbildung im Getreidekorn und ihre Bedeutung, Schmorl. R. **96**, 378

Mumien. Wiederauferstehung der Schlummerzellentheorie? Höra. R. **97**, 242

Muskel, elastische Nachwirkungen, und kinetische Elastizität, Weber. O. **96**, 269

— Lokalisation der Adenylnukleotide in der quergestreiften Muskelfaser, Caspersson u. a. R. **97**, 117

Muskeleiweißkörper „Myosin", elektronenmikroskopisch untersucht, v. Ardenne und Weber. O. **97**, 322

Muskelfaser, Morphologie und Mechanik, Wöhlisch. O. **96**, 261

Muskelkontraktion, ihre physikalische Chemie, Lange. R. **96**, 374

Myosin, Röntgenstrahlenuntersuchung seiner Molekularstruktur, Astbury u. a. R. **97**, 115

— seine elektronenmikroskopische Untersuchung, v. Ardenne und Weber. O. **97**, 322

Naphthalin. Polymere der Dihydronaphthaline, Scott u. a. R. **96**, 120

Narkotika, ihr Einfluß auf den Blind- und Wirkwiderstand der Froschhaut und ihre Permeabilität für Elektrolyte, Gerstner. R. **96**, 116

Natriumchloridkristalle s. Alkalihalogenidkristalle

Natriumkaprinat, seine Hydrolyse, Ekwall. O. **97**, 71

Nebel, seine künstliche Zerstreuung, Brunt. R. **97**, 340

Netzhaut, Wirkung des Harnstoffs auf ihr Aktionspotential, Himmelmann. R. **97**, 117

Netzmittel, ihre Wirkung auf die Chlorophyll-Protein-Komponente des Spinats, untersucht mit der Ultrazentrifuge, Smith u. a. R. **97**, 342

Nickel, Wirkung anorganischer Kolloide auf seinen Elektro-Niederschlag auf Kupfer, Puri u. a. R. **97**, 243

Niere. Umstände, welche die selektive Sekretion von Farbstoffen durch die isolierte Froschniere beeinflussen. R. **97**, 118

Nitrozelluloselacke, Weichmachungsmittel, Kraus. R. **97**, 348

Oberfläche, innere, von Zellulosestoffen, Stamm u. a. R. **97**, 238

Oberflächen, metallische, und neutrale Moleküle, Margenau u. a. R. **97**, 238

Oberflächendiffussion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen, Wicke und Kallenbach. O. **97**, 135

Oberflächenenergie, molekulare, von Kohlenwasserstoffölen, Freund. R. **97**, 243

— von Flächen, Kanten, Ecken und aktiven Stellen fester Stoffe, Fricke. O. **96**, 211

— s. a. Filme

Oberflächenerscheinungen in isolierenden Flüssigkeiten unter Einfluß elektrischer Gasentladungen, Rummel. O. **96**, 340

Oberflächenspannung des Wassers als Funktion der Temperatur, Mattheeuws. R. **96**, 369

Oberflächenstrukturen von Algen-Zoosporen, Entstehung und Umkehr, Teodoresco und Angelescu. O. **97**, 216

Objektträger und Deckgläser, ihre Reinigung, Kaiser. R. **97**, 340

Öle, Bestimmung ihrer Viskosität bei Temperaturen unterhalb des Stockpunktes, Amsel u. a. R. **97**, 243

— s. a. Kohlenwasserstofföle; Mineralöl; Schmieröl

Olefine. Katalytische Dehydrierung von Monoolefinen zu Diolefinen. Ausgangsstoffe für synthetischen Kautschuk und Harze, Grosse u. a. R. **96**, 119

Öltrocknung und Trocknungsstoffe, Schröder. R. **96**, 118

Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung, Dunken u. a. R. **97**, 239

Orion. Polarisation im Nebel um FU Orionis, Walter. R. **97**, 341

Osmotischer Druck von Eialbuminlösungen, Bull. R. **96**, 109

Oxybenzole, ihre Adsorption an Bleicherden, Bielenberg und Goldhahn. O. **97**, 151

Oxydations-Reduktionsumsetzungen mit aktivierter Kohle als Katalysator, Larsen u. a. R. **96**, 107

Papier. Oberflächenwirksame Chemikalien, ihr Verhalten und ihre praktische Anwendung, Shipp. R. **96**, 377

Papierleimung, physikalisch-chemische Grundlagen, Jenckel u. a. R. **96**, 377

Pektingele, zuckerfreie, Heyne. N. **96**, 120

Peptidasen, Schneider u. a. R. **97**, 119, 120

d-Peptidasen, ihr Vorkommen, Bayerle u. a. R. **97**, 119

Petroleumharze, ihre Ausfällung durch Propan, Graff u. a. R. **96**, 119

— ihre Herstellung, Fulton u. a. R. **96**, 119

Pflanze, Formbild und Wirkbild, Boas. R. **97**, 344

Pflanzen. Assimilation, Atmung und Plastidenfarbstoffe in verschiedenfarbigem Licht aufgezogener Fontinalis-Pflanzen, Bode. R. **97**, 346

— -Membranen, besonders substantiv gefärbte, ihr Dichroismus und Metachroismus als Hilfsmittel zu ihrer Erforschung, Ziegenspeck. R. **97**, 343

— Polyploidieauslösende Wirkung von Methoxylderivaten des Benzols und Naphthalins bei Pflanzen, Šmuk u. a. R. **97**, 345

Pflanzenzelle unter Wirkung der α-Strahlen, Biebl. R. **97**, 241

Pharmazeutische Industrie, Verarbeitung von Frischpflanzen. R. **96**, 378

Pharmazie, galenische, Brandrup. B. **97**, 356

Phenol. Biologische Entphenolung von Braunkohlenschwelwasser nach dem Magdeburger P-Verfahren, Schmidt. R. **97**, 350

p_H-Messung, elektrometrische mit kleinen Lösungsmengen, Fuhrmann. B. **97**, 354

Phosphatverfahren und ihre derzeitige Anwendung, Werner. R. **97**, 347

Phosphor, radioaktiver, sein Verhalten in Lösungen und Böden, Ballard u. a. R. **97**, 240

Photoaktivierung fester Körner und ihre Wirkung auf die Adsorption, Hedwall u. a. R. **96**, 108

Photographie. Bildung von Kalkschleiern und ihre Beseitigung, Borin. R. **96**, 376

— Entstehung des latenten Bildes und dessen Entwicklung, Bodenstein. R. **97**, 121

— Wirkung der Gelatine in Silberhaloid-Emulsionen, Yano. R. **97**, 348

— s. a. Sensibilisierung; Solarisation

Photographische Emulsion, eigentümliche Erscheinung bei ihrer Reifung, de Langhe. R. **96**, 376

— Emulsionen, Wirkung der Korngröße auf ihre Schlußbehandlung, Trivelli u. a. R. **96**, 117

— Vorgänge, ihre Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop, Hall u. a. R. **97**, 348

Photographisches Silber-Gelatine-Papier als Reagens bei der Tüpfelanalyse, Schwarz. R. **96**, 117

Photovoltazellen mit Silber-Bromsilberelektroden, Sheppard u. a. R. **96**, 117

Physik, Lehrbuch, Grimsehl. B. **96**, 380

Physikalische Eigenschaften, ihre anomale Änderung beim heterogenen Zerfall übersättigter Fe-Ni-Cu-Legierungen, Müller. O. **96**, 11

Plasma und Zellkerne, vitalgefärbte, in Kulturen von Didymium nigripes aus Myxamöben, Strugger. R. **97**, 344

— s. a. Cytoplasma

Plastische Stoffe aus Polyvinylchlorid unter Spannung, ihr Verhalten, Russell. R. **96**, 120

Plastizität des Eises, Höppler. O. **97**, 154

Polarisation, eintretend bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen, in Beziehung zu Farbänderung und Katalyse, Weitz. R. **96**, 369

— s. a. Orientierungspolarisation

Polarisationsoptische Versuche, quantitative, mit reflektiertem Licht, Pfeiffer. R. **97**, 346

Polymere, lineare und dreidimensionale, ihr thermoplastisches Verhalten, Kistler. R. **97**, 352

— organische, ihre Gasdurchlässigkeit, Barrer. R. **96**, 368

Polymerisation in einem Fällungsmittel, Jenckel. R. **97**, 349

Polymerisationsgrad, sein Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern, Schwarz und Wannow. O. **97**, 193

Polymerisationstechnik, kurzes Handbuch, Krczil. B. **97**, 355

Polyploidieauslösende Stoffe, Veränderung ihrer Wirksamkeit durch Hydrierung, Šmuk u. a. R. **97**, 345

Polystyrol, gewalztes, Rückfederung und Doppelbrechung, Jenckel und Nagel. O. **97**, 37

— Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, Müller. O. **96**, 326

Porengröße poröser Stoffe, ihre Bestimmung, insbesondere nach dem Gasdurchströmungsverfahren von H. Adzumi. R. **96**, 369

Praktikum, chemisches, für Mediziner, Schwarz u. a., Bode u. a. B. **96**, 384

Protein. Eigenschaften von 2-Methylthiazolin und ihre Beziehung zum Proteinproblem, Linderstrom-Lang u. a. R.. **96**, 110

Proteine, Theorie ihrer Denaturierung und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften, Dervichian. R. **96**, 368

Protoplasma der Echinodermen-Eier, seine Resistenz gegen mechanische Eingriffe, seine Fluoideigenschaften und die sogenannte surface precipitation reaction, Lepeschkin. R. **97**, 242

— Einfluß von Kalzium- und Kaliumsalzen auf seine Permeabilität für Harnstoff und Glyzerin, Kreuz. R. **97**, 345

— pflanzliches, seine Kontraktilität und deren quantitative Erfassung, Pfeiffer. R. **97**, 241

— undifferenziertes, Experimentelles zu seiner leptonischen Struktur, Pfeiffer. O. **96**, 355

Protoplasmaströmung bei den Myxomyceten-Plasmodien, Einfluß des elektrischen Stromes auf ihre Rhythmik, Kinoshita. R. **97**, 346

Protoplasmatik und Funktion der Siebröhren, Rouschal. R. **96**, 372

Protoplasmatische Anatomie: Salzresistenz der Epidermiszellen des Blattes von Pisum sativum, Reuter. R. **97**, 241

Pulver, gefrittete, ihre Struktur, Hüttig. O. **96**, 227

Quellung und Gelstruktur, Hermans. O. **97**, 231

Radioaktives Verfahren der Untersuchung von Fällungs- und Adsorptionsvorgängen, Fajans. R. **97**, 340

Radium, seine Adsorption an Bleisulfat, Chlopin u. a. R. **96**, 107

Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe, Simon. O. **96**, 169; **97**, 256

Rauche von Metalloxyd, ihre Untersuchung mit dem Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne u. a. R. **96**, 370

Razemate, Multiplikationsverfahren zu ihrer Spaltung, Martin u. a. R. **96**, 370

Regeneratfasern, Einfluß des Polymerisationsgrades auf ihre mechanischen Eigenschaften, Schwarz und Wannow. O. **97**, 193

Reibung, statische, ihr Mechanismus, Merchant. R. **96**, 375

Reinigung von Objektträgern und Deckgläsern, Kaiser. R. **97**, 340

Rekristallisationstheorie, ihre Begründung, Dehlinger. R. **96**, 117

Rhythmische Fällung, einige bemerkenswerte Beispiele, Moeller. R. **96**, 110

Roggengummi, Rotsch. R. **97**, 244

Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, Ziegelmayer. B. **97**, 122

Röntgendiagramm von Zellulosefäden, Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels", de Booys und Hermans. O. **97**, 229

Röntgenoskopie. Kapillaren aus Azetylzellulose für Debye-Scherrer-Aufnahmen, Fricke u. a. R. **97**, 240

Rückenmark, Wirkung der Kohlensäure auf das Froschrückenmark, Lueken. R. **96**, 115

Rückfederung und Doppelbrechung an gewalztem Polystyrol, Jenckel und Nagel. O. **97**, 37

Sahara. Bedeutung des Regenwaldes der Elfenbeinküste beim Auffangen atmosphärischer Staubwolken und Neubildung von Tonkolloiden des Bodens, Scaëtta. R. **96**, 113

Sand. Künstliche Formsande, Diepschlag. R. **96**, 117

Sauerstofftherapie, intravenöse, ihre Möglichkeiten, Schaefer u. a. R. **96**, 116

Sauerteigführung, grundsätzliche Fragen, Lemmerzahl. R. **96**, 379

Schädlinge, pflanzliche und tierische, ihre Bekämpfung mit aktiven Stoffen, Krczil. P. B. **97**, 122, 248

Schall- und Ultraschalleinwirkungen am Protein des Tabakmosaikvirus, Kausche u. a. R. **97**, 341

Schaumfähigkeit, neue Methode zu ihrer Bestimmung und Einführung einer mittleren Lebensdauer τ zu ihrer Charakterisierung, Hoffmann und Peter. O. **97**, 161

Schichten, zusammenhängende, ihre Erzeugung durch einige kryptokristalline Mineralien, Déribéré. R. **96**, 109

Schiff'sche Basen als Grundlage von Kunstharzen, Scheele und Steinke. O. **97**, 176

Schmieröle, Linke. O. **97**, 189

— ihre Herstellung, Rosendahl. R. **96**, 118

Seen, Temperaturproblem, Emden. R. **96**, 113

Seide. Mechanismus der Verfestigung des Naturseidefadens beim Spinnen, Brill. R. **96**, 108

Seidenfibroin, Umkehr seiner Denaturierung, Cadwallader. R. **96**, 118

Seifen—Kresol—Wasser-Systeme, ihre Kolloidchemie: Viskosität von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Phenol, Angelscu und Manolescu. O. **96**, 75

Seifenlösungen, mechanische Eigenschaften in ihrer Beziehung zur Struktur, Philippoff. O. **96**, 255; **97**, 128

— röntgenographische Untersuchung ihrer Struktur, Kießig. O. **96**, 252; **97**, 128

— verdünnte, ihre Konstitution: Hydrolyse des Natriumkaprinats, Ekwall. O. **97**, 71

Seifensole, ihre Struktur, Stauff. O. **96**, 244; **97**, 128

Sekretion, selektive, von Farbstoffen durch die isolierte Froschniere, Höber. R. **97**, 118

Sensibilisierung, optische, der Silberhalogenide durch Farbstoffe, Sheppard u. a. R. **96**, 117

Serumalbumin mit Sulfhydrolgruppen, Greenstein. R. **96**, 115

Serumkolloide unter Einfluß von Chloroform als Grundlage einer Serumreaktion, Knüchel. R. **97**, 117

Serumkonservierung durch Kälte-Hochvakuumtrocknung und Konservierung gebrauchsfertiger Anti-N-Abgüsse für den Blutfaktorennachweis, Clauberg u. a. R. **96**, 112

Serum-Transfusion, menschliche, Levinson u. a. R. **97**, 243

Silber, seine Passivierung während der elektrischen Abscheidung, Vahramian. R. **97**, 347

Silberhalogenide, ihre Struktur und Orientierung, Wilman. R. **96**, 108

Silberschichten, dünne, aufgedampft auf Glas, Strong. R. **96**, 108

Silikate, ihre physikalische Chemie, Eitel. B. **97**, 245

Silikose und Tuberkulose, Bedeutung der freien kristallinischen Kieselsäure für ihr Zustandekommen und ihre Verhütung, Jötten. R. **97**, 242

Silikosegefahr, Vorschriften zu ihrer Abwehr, Zweiling. R. **97**, 347

Sol, übermikroskopische Bestimmung seiner Teilchenzahl im aerodispersen Zustande, Riedel und Ruska. O. **96**, 86

Solarisation und Reifungskeim-Anätzung, Lüppo-Cramer. O. **97**, 198

Solvatation, ihr Einfluß auf die Viskosität von Lösungen, Philippoff und Heß. O. **97**, 170

Spaltöffnungen, ihr Bau, Ziegenspeck. R. **97**, 345

Spektroskopie s. Raman-Spektroskopie

Spinat, Wirkung von Netzmitteln auf seine Chlorophyll-Protein-Komponente, Smith u. a. R. **97**, 342

Spinatblatt, Wirkung von Natriumdodecylsulfat auf seine Chlorophyll-Protein-Verbindung, Smith. R. **97**, 342

Spurenelemente, ihre Biochemie, Scharrer. B. **97**, 355

Stabilität kolloider Systeme, ihre Darstellung durch Isochronen, und einige Beobachtungen an SiO_2-Solen, Dobrowsky. O. **97**, 80

Stahl, Fließvorgang bei Raumtemperatur unter ruhender Belastung, Krisch. R. **97**, 347

— sein Erstarren in Gußblöcken, Bardenheuer u. a. R. **97**, 347

Stärken, ihr Verkleistern und ihre Identifizierung, Morgan. R. **97**, 348

Staub der Luft in 17 Zementfabriken, Gardner. R. **97**, 120

Staublungen, systematische Untersuchungen, Gerstel. R. **96**, 372

Staubwolken der Sahara. Bedeutung des Regenwaldes der Elfenbeinküste beim Auffangen atmosphärischer Staubwolken und Neubildung von Tonkolloiden des Bodens, Scaëtta. R. **96**, 113

Stickoxyd, seine Adsorption durch pseudomorphe Körper, Lamb u. a. R. **96**, 107

Stöchiometrie, Einführung, Nylén u. a. B. **97**, 352

Strahlen, s. a. Alphastrahlen, Röntgenstrahlen

Strömungsdoppelbrechung in absorbierenden aktiven Lösungen: Meßmethoden, Björnståhl. O. **97**, 46

Struktur. Bestimmung der Größe und Form sowie der Anisotropie submikroskopischer Teilchen (Kolloiden und Makromolekülen) mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung, Stuart. O. **96**, 161

— der Kollagenfaser, Küntzel. O. **96**, 273

— der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes, Hofmann, Ragoß und Sinkel. O. **96**, 231

— der Wollfaser, Elöd. O. **96**, 284

Struktur. Ermittelung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung, Schmidt. O. **96**, 135

— Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften, Fricke. O. **96**, 211

— gefritteter Pulver, Hüttig. O. **96**, 227

— kolloider Systeme. Bericht über die Arbeitstagung (XIII. Versammlung) der Kolloid-Gesellschaft am 20. und 21. Juni 1941 in Dresden. O. **96**, 121

— — — neuere Methoden zu ihrer Erforschung, Beischer. O. **96**, 127

— leptonische, undifferenzierten Protoplasmas, Experimentelles, Pfeiffer. O. **96**, 355

— molekulare, des Myosins, untersucht durch Röntgenstrahlen, Astbury u. a. R. **97**, 115

— — des unterkühlten und des glasigen Äthylalkohols, Kast u. a. R. **96**, 109

— — von Flüssigkeiten, Stuart. O. **96**, 149

— Morphologie und Mechanik der Muskelfaser, Wöhlisch. O. **96**, 261

— Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe, Simon. O. **96**, 169

— Systematik der Gele, Manegold. O. **96**, 186

— übermolekulare, der Zellulose, Kratky. O. **96**, 301

— und Viskosität hydrophiler Kolloide, Rossi. O. **97**, 129, 304

— von Seifenlösungen in Beziehung zu den mechanischen Eigenschaften, Philippoff. O. **96**, 255; **97**, 128

— — — röntgenographisch untersucht, Kießig. O. **96**, 252; **97**, 128

— von Seifensolen, Stauff. O. **96**, 244; **97**, 128

— von Solen und Gelen der Gelatine, Sheppard u. a. R. **96**, 368

— s. a. Oberflächenstrukturen

Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen, Ullrich. O. **96**, 348

Strukturbeziehungen zwischen Salzen und amorphen Hydroxyden 3-wertiger Metalle, Kohlschütter. O. **96**, 237

Strukturchemische Untersuchungen auf dem Eiweißgebiet, Weidinger. R. **96**, 109

Strukturen, Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol, Müller. O. **96**, 326

Strukturmechanik zäheleastischer Kontinua: Viskosität und Molekulargewicht, Umstätter. O. **97**, 53

Strukturviskosität der Viskose, ihre technische Bedeutung, Bredée und de Booys. O. **96**, 24

Sublimatfällungsreaktion nach Takata, Methodik, Frimberger. R. **96**, 111

Sulfitablauge, ihre Verwertung zur Herstellung von Kunststoffen, Richtzenhain. R. **97**, 349

Sulfosäuren, aromatische alkylierte, als Textilhilfsmittel, Hetzer. R. **97**, 243

Superpolyamide und ihre Anwendungsgebiete, Hopff. R. **96**, 109

Suspensionen. Longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen kristalliner und kolloider Teilchen, Procopiu. O. **97**, 1

Tabakmosaik, sein Gehalt an Virus in den Plastiden der Tomaten, Ryschkow. R. **97**, 345

— und Kartoffel-X-Virus, Desinfektionsversuche an ihren Rohsäften, Köhler. R. **96**, 374

Tabakmosaikvirus, enzymatische Abspaltung der Nukleinsäure, Schramm. R. **96**, 116

— Schall- und Ultraschalleinwirkungen an seinem Protein, Kausche u. a. R. **97**, 341

— seine Markierung mit Radiophosphor, Born u. a. R. **97**, 117

— Wirkungen von Jod und anderen Reagenzien auf seine Struktur und Aktivität, Anson u. a. R. **97**, 342

Teilchen, submikroskopische (Kolloide und Makromoleküle), Bestimmung ihrer Größe und Form sowie der Anisotropie mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung, Stuart. O. **96**, 161

Teilchenzahl eines Sols, übermikroskopische Bestimmung über dessen aerodispersen Zustand, Riedel und Ruska. O. **96**, 86

Temperaturproblem der Seen, Emden. R. **96**, 113

Textilindustrie und zunehmender Gebrauch von Harnstoff, Wardle. R. **96**, 370

Textiltechnologie der Glasfaser, Freytag. R. **97**, 238

Thermische Störung, ihre Ausbreitung, Baule. R. **97**, 341

Thiochrom, zellphysiologische Untersuchungen, Schopfer. R. **97**, 343

Tomaten, Gehalt des Tabakmosaiks an Virus in ihren Plastiden, Ryschkow. R. **97**, 345

Trane, reine und gehärtete, und deren Methylester, ihre Rhodanometrie, Lund. R. **97**, 244

Trocknung, s. a. Zerstäubungstrocknung

Tropfen- und Kristallbildung in der Atmosphäre, Theorie, Krastanow. R. **96**, 113

Troposphäre, Bilanz in ihrem Kondensationskernhaushalt im Durchschnitt für die ganze Erde, Lettau. R. **96**, 112

Tuberkulin. Sauton-Tuberkulin und seine Reinigung, Schuberth. R. **96**, 112

Tuberkulose s. a. Silikose

Tüpfelanalyse auf photographischem Silber-Gelatine-Papier, Schwarz. R. **96**, 117

Übermikroskop als Forschungsmittel. B. **97**, 355

Übermikroskopie und Objekterhitzung mit dem Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne. O. **97**, 257

Übermikroskopische Aufnahmen von Faserpräparaten, ihre Deutung, Franz, Wallner und Schiebold. O. **97**, 36

— Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand, Riedel und Ruska. O. **96**, 86

Ultraviolett-Absorption einiger Kunstharze vom Phenol-Formaldehyd-Typ, Mayer-Pitsch u. a. R. **96**, 379

Ultrazentrifuge, luftgetriebene, Schramm. S. R. **97**, 106

Venus, Möglichkeit des Vorhandenseins von Formaldehyd in ihrer Atmosphäre, Wildt. R. **97**, 341

Verdampferanlagen, VDI-Richtlinien. B. **96**, 384

Verdampfung von Wasser durch einmolekulare Schichten, Sebba u. a. R. **96**, 108

Verdampfungs-Geschwindigkeit von Lösungen unter Einfluß von Filmen oberflächenaktiver Substanzen, Skljarenko u. a. R. **96**, 108

Verfahrenstechnik. B. **96**, 384

Vinylharze. Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf Eigenschaften und Anwendungsart, Douglas u. a. R. **96**, 120

Virus. Einfluß hydrolysierender Fermente auf Viruskörper (Hühnerpest- und Vakzinevirus), Weineck. R. **97**, 341

— Inaktivierung einiger Pflanzenviren durch Harnstoff, Bawden u. a. R. **96**, 115

— s. a. Hühnerpestvirus, Tabakmosaikvirus

Viruskrankheit, neue, der Maus: Die Bronchopneumonie, Gönnert. R. **96**, 373

Viskose, technische Bedeutung ihrer Strukturviskosität, Bredée und de Booys. O. **96**, 24

Viskosimetrie technischer Farben, Beck. N. **97**, 253

Viskosität, ihre Bestimmung bei hohen Schergeschwindigkeiten, Wachholtz. N. **97**, 255

— und Molekulargewicht, Umstätter. O. **97**, 53

— und Struktur hydrophiler Kolloide, Rossi. O. **97**, 129, 304

— von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration, Eilers. O. **97**, 313

— von Lösungen unter Einfluß der Solvatation, Philippoff und Heß. O. **97**, 170

— von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Phenol, Angelescu und Manolescu. O. **96**, 75

— s. a. Strukturviskosität

Vitalfärbung von Süßwasserhydrozoen, Rella. R. **97**, 241

Vitamin-C-Gehalt und Ca-Mangel von Vicia faba-Keimlingen, Pfeiffer. R. **97**, 242

— — — von Keimlingen unter Salz- und osmotischer Wirkung, Schmach. R. **97**, 241

Vitamine des B-Komplexes, ihre Funktionen im Organismus, Jung. B. **97**, 354

Vulkanisation, ihr Mechanismus, Le Bras. R. **97**, 348

Wachsgebiet, Fortschritte. R. **96**, 118

Wachstumsförderung der Anaerobier durch Gelatine, Leusden u. a. R. **96**, 373

Wärmeindikator, kolloider, Liesegang. O. **97**, 96

Waschmittel, fettlose, ihre Untersuchung und Beurteilung, Walter. R. **96**, 379

— synthetische, zur Entfernung von Leinölschlichten, Rapp u. a. R. **96**, 377

Wasser in Industrie und Haushalt, Leick. B. **97**, 247

— seine abbauende und umwandelnde Wirkung auf Feldspäte und Spodumen, Armstrong. R. **97**, 341

— seine Bindung an Gelatine auf Grund der Molekülstruktur, Sponsler. R. **96**, 112

— seine Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur, Mattheeuws. R. **96**, 369

Wasseradsorption in Gelatinegel, Weidinger u. a. R. **96**, 110

Wasserbindung in festen Stoffen, neue physikalisch-chemische Methode zu ihrer Untersuchung und Anwendung auf mineralogische Probleme, Bader. R. **96**, 114

Wasserdesinfektion durch einen Kohleträger für oligodynamisch aktives Silber, Harris u. a. R. **97**, 244

Wassertropfen, unterkühlte, und Eiskristalle in der freien Atmosphäre, Krastanow. R. **96**, 113

Willemit, Zwischenzustände, die bei seiner Bildung aus Zinkoxyd und Kieselsäure im festen Zustande auftreten, Jander u. a. R. **96**, 114

Wollfaser, ihre Struktur, Elöd. O. **96**, 284

Wurzelwachstum, Einfluß der Konzentration von Wasserstoff- und Neutralsalzionen, Buchniček. R. **97**, 345

Zelle, lebende pflanzliche, Stoffaufnahme: Aufnahme basischer Farbstoffe und das Permeabilitätsproblem, Drawert. R. **97**, 344

— Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen, Hofmeister. R. **97**, 343

— thermo- und photochemische Prozesse bei ihrem Absterben: Kalorimetrischer Vergleich lebender Zellen und Gewebe mit dem zellarmen Bindegewebe, Lepeschkin. R. **97**, 343

— s. a. Darmepithelzellen; Epidermiszellen; Pflanzenzelle

Zellen, lebende, infrarote Absorptionsspektren von Chlorophyllpigmenten in ihnen und in Zuständen außerhalb der Zellen, Katz u. a. R. **96**, 372

Zellenlehre, ihre Probleme und die ihrer Geschichte. B. **97**, 356

Zellforschung. Quantitative polarisationsoptische Versuche mit reflektiertem Lichte, Pfeiffer. R. **97**, 346

Zellkern als Komplexkoazervat, Bank. R. **97**, 242

Zellphysiologische Untersuchungen über das Thiochrom, Schopfer. R. **97**, 343

Zellulose-Formaldehyd in Reaktion, Götze u. a. R. **96**, 377

— ihre übermolekulare Struktur, Kratky. O. **96**, 301

— isotrope, ihre Sorptionskurve. (Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.) Hermans. O. **97**, 326

— röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen der Vorgänge bei ihrer Vermahlung, Heß u. a. R. **97**, 239

— und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur, Ueberreiter. R. **97**, 352

— und ihre Mahlprodukte, ihre Farbstoffadsorption, Heß und Gramberg. O. **97**, 87

— s. a. Azetylzellulose; Faserstoffe; Hydratzellulose

Zellulosefäden, gedehnte, quantitative Methoden zur Bestimmung ihres Orientierungsgrades, ihre Grenzen und gegenseitigen Beziehungen, Hermans. O. **97**, 223

— isotrope, röntgenspektrographische Verfolgung ihres Orientierungsvorganges beim Dehnen, Hermans, Kratky und Treer. O. **96**, 30

— orientierte, Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels" aus dem Röntgendiagramm, Booys und Hermans. O. **97**, 229

Zellulosefasern, Elektronenstrahlschäden bei ihrer übermikroskopischen Untersuchung, Mahl. O. **96**, 7

Zellulosefasern unter Einwirkung von Mineralsalzen, Henk. R. **96**, 118

Zellulosegele, Deformations- und Quellungsmechanismus, Hermans. O. **96**, 311

— ihre hohe Dehnbarkeit, Hermans und Platzek. O. **97**, 329

Zelluloselösungen, Einfluß von Assoziation und Solvatation bei ihrem Aufbau, Steurer. O. **96**, 333

Zellulosestoffe, ihre innere Oberfläche, Stamm u. a. R. **97**, 238

Zellwände, pflanzliche, ihr Aufbau: Polarisationsoptische Untersuchungen am Beginn der Ontogenese der Baumwollhaare, Wergin. R. **97**, 344

Zellwolle-Forschung, kolloidchemische Probleme; Forschungstagung. N. **97**, 128

Zementstaub in 17 Fabriken, Gardner. R. **97**, 120

Zerstäubungstrocknung und ihr Einsatz in der Industrie, d'Ans. R. **96**, 379

Zink, sein Verhalten gegen Natriumchloridlösung und gegen Meerwasser unter atmosphärischen Bedingungen, Schikorr. R. **96**, 374

— Vorbehandlung feuerverzinkter Gegenstände für das Anstreichen, Bablik. R. **97**, 347

Zinnober, Farbunterschiede, Dreyer. R. **97**, 117

Zirkongerbung, Schachowskoy und Fröhlich. O. **97**, 336

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A . . . . . Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten

Kieselgel Sorte Em . . . . . Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung

Kieselgel Sorte Ee . . . . . Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen

Kieselgallerte . . . . . Als Grundlage für Salben und Pasten

Kieselgel feinst pulverisiert Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8

REAGENZIEN

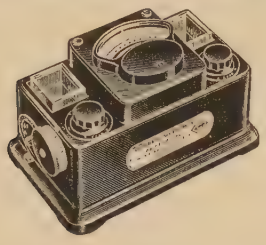
UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A.G. BERLIN N 65

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

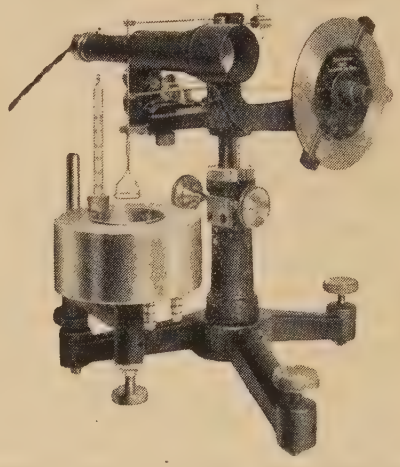
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



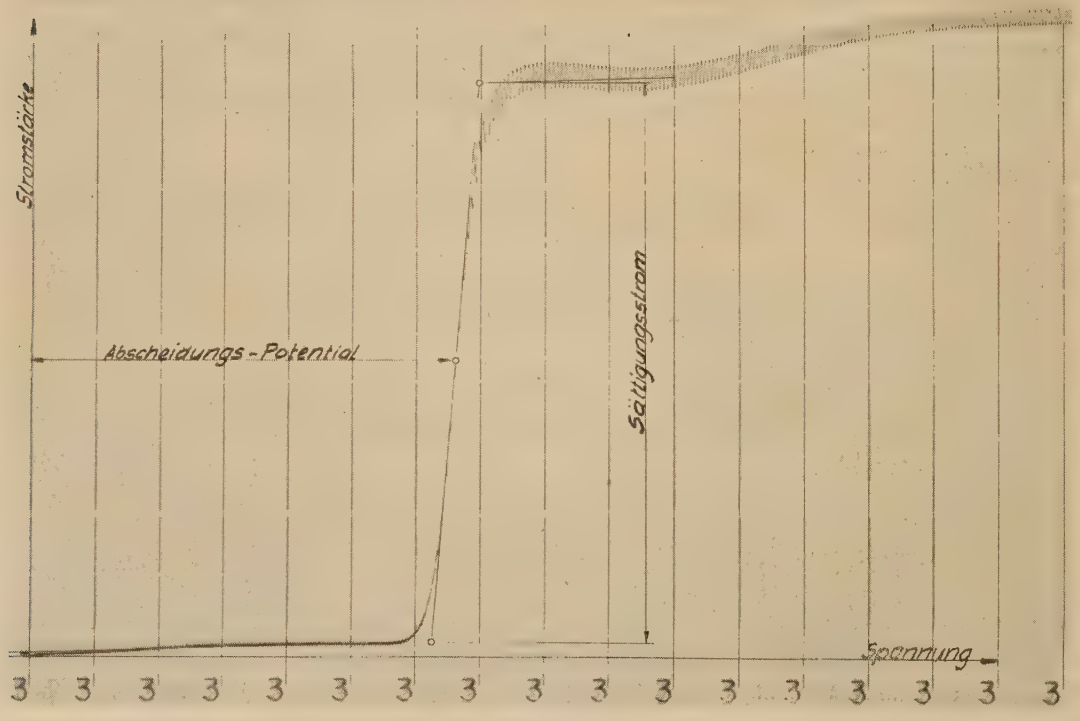
Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln

Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31



Stromspannungskurve für polarographische Bestimmungen, aufgenommen mit dem **HELLIGE-GEISSLER POLAROGRAPH**

Verlangen Sie Liste 13 kol.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftl. Apparate, Freiburg i. Br.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Dezember 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Oktober-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Wolf, Prof. Dr. K. L., Halle a. S., Mühlpforte 1, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Dunken, Dozent Dr. H., Halle a. S., Mühlpforte 1, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Stauff, Dozent Dr. J., Frankfurt/Main, Josef-Haydn-Straße 51.

Tagesnachrichten

Berlin. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. W. Nernst, Präsident a. D. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin, ist am 18. November im 78. Lebensjahr gestorben.

Budapest. Prof. Dr. J. Groh wurde von den Universitäten Leipzig und Frankfurt eingeladen, Anfang 1942 über seine spektrophotometrischen Eiweißuntersuchungen [vgl. Kolloid-Z. **94**, H. 1, 1 (1941)] vorzutragen.

Dresden. o. Prof. Dr. Friedrich Müller, Dresden, wurde mit der Leitung des Vierjahresplaninstituts für Elektrochemie, welches dem Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden angegliedert wurde, beauftragt.

a. o. Prof. Dr. K. Täufel, Karlsruhe, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Chemie und Technologie der Lebensmittel an der Technischen Hochschule Dresden übertragen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Frankfurt a. M.-Höchst. Direktor Dr. Dr. h. c. G. Kränzlein von der I. G. Farbenindustrie Höchst, bekannt durch seine Arbeiten über Kunststoffe, feierte am 27. 11. 1941 seinen 60. Geburtstag.

Freiburg. Apl. Prof. Dr. med. A. Loeser, Freiburg, wurde mit der Vertretung der Professur für Pharmakologie an der Reichsuniversität Straßburg beauftragt.

Prof. Dr. H. Staudinger wurde vom Verein finnischer Chemiker zum Ehrenmitglied ernannt.

Greifswald. o. Prof. Dr. G. Jander, Greifswald, Direktor des Chemischen Instituts, hat den an ihn ergangenen Ruf als o. Prof. für anorganische und analytische Chemie an die Technische Reichshochschule in Wien abgelehnt.

Hannover. Prof. Dr., Dr.-Ing. e. h., Dr. techn. e. h. W. Biltz ist auf seinen Antrag aus gesundheitlichen Gründen vom Ende Dezember d. J. an als Prof. und Leiter des Instituts für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover entpflichtet worden.

Dr. W. Böttger, Hannover, emer. Hon.-Prof. für analytische Chemie an der Universität Leipzig, wurde zum ausländischen Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Helsinki und zum Ehrenmitglied des Finnischen Chemikerverbandes ernannt.

Marburg. Dr. F. Reiff, apl. Prof. für Technische Chemie an der Universität Marburg, wurde in gleicher Eigenschaft an die Universität Berlin berufen.

München. Doz. Dr. phil. habil. H. Dyckerhoff, Philosophische Fakultät der Universität München, ist unter Ernennung zum o. Prof. in der Medizinischen Fakultät der Universität Straßburg der Lehrstuhl für Physiologische Chemie übertragen worden.

Wien. o. Prof. Dr. phil. W. J. Müller, Direktor des Institutes für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule, ist verstorben.

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für **Membranapparaturen**

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer

Kirrmeier & Scherer

Speyer a. Rh.

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C1

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

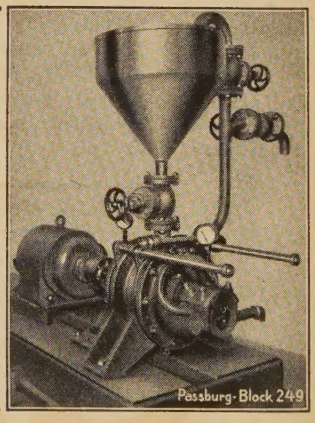
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

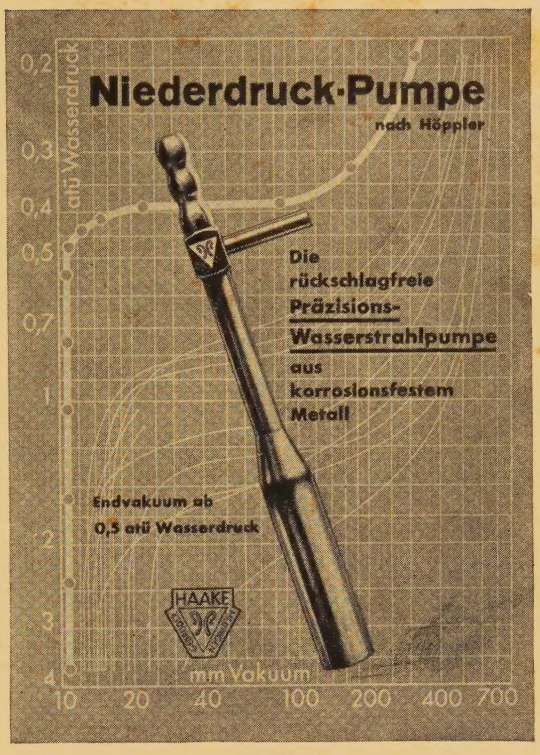
Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich

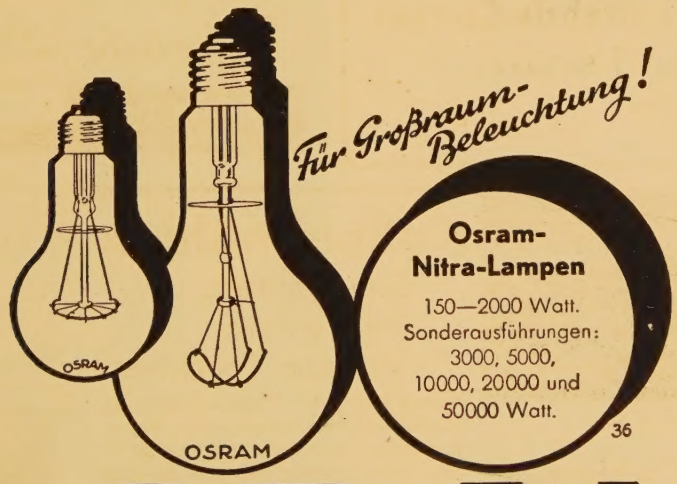


Einbanddecken

für den **Band 96/97** der Kolloid-Zeitschrift sowie für frühere Bände sind noch lieferbar und zum Preise von RM 2.— (zuzügl. Porto) durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.**, zu beziehen



Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden



OSRAM

Das
alte Familienwappen
des Hauses
E. Merck, Darmstadt

das zur Schutzmarke wurde, weist auf eine zusammenhängende Schaffenstradition von fast drei Jahrhunderten hin. Der Name MERCK gilt in der ganzen Welt als vorbildlich für Leistung und Güte.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen

Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen
usw.

S+R

Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter * Bad Homburg

ferner: Refraktometer . . . . . Liste 21 MO 3
Halbschatten-Polarimeter . . . . Liste 21 H
Taschen-Spektroskope . . . . . Liste 21 MO 2

MOTOR EMULGOR II

Homogenisier-Maschine

für dünn- und zähflüssige Emulsionen, Salben und Pasten in der Öle- und Fette-, Pharmazeutischen, Nahrungsmittel-, Chemischen, Farben- und Lacke- und Kosmetischen Industrie

Leistung 60-70 Liter/Stunde regelbarer Druck bis 180 Atü

R. GANN
STUTTGART
FILDERSTR. 34 TEL. 74641-42